

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

[9p-P09-1~17] 8.1 Plasma production and diagnostics

[9p-P09-1]

Effect of External Electric Field Application on Gas Flow Behavior and Optical Emission Propagation in an Atmospheric Pressure Plasma Jet

○HIROMASA YAMADA¹ (1.NIT, Nagano College)

[9p-P09-2]

Reduction of Chemical Reaction Networks in Atmospheric-Pressure Low-Temperature Plasma via Directed Hypergraph Spectral Sparsification

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

[9p-P09-3]

Fine Structure in Standing Striations Formed in the Outer Region of DC Glow Discharges: Current-Voltage Characteristics

○Kenji Furuya^{1,2} (1.Kyushu Univ., 2.IGSES Kyushu Univ.)

[9p-P09-4]

Fine Structure of Standing Striations Formed in the Outer Region of DC Glow Discharges: Observation through Fine Particles and Shape Control

○Shoki Sakai¹, Kenji Furuya^{1,2} (1.IGSES Kyushu Univ., 2.Kyushu Univ.)

[9p-P09-5]

Investigation of magnet arrangement and magnetic field distribution for unbalanced RF magnetron plasma production

○(M1)Tomoya Mihara¹, Yasunori Ohtsu¹ (1.Saga Univ.)

[9p-P09-6]

Generation of High-Density RF Magnetized Hollow Plasma under Low-Pressure Hydrogen Gas

○(M1)Naohisa Goto¹, Ohtsu Yasunori¹ (1.Saga Univ.)

[9p-P09-7]

Influence of gas pressure on a high-density RF hydrogen plasma production using a hybrid hollow electrode and magnets

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

[9p-P09-8]

Development of multi-hollow magnetized RF sputtering plasma using cylindrical AZO target

○Minoru Yamagata¹, Yasunori Ohtsu¹ (1.Saga Univ.)

[9p-P09-9]

Production of rotational magnetron RF sputtering plasma for improving target utilization

○(M1)Masato Komori¹, Otsu Yasunori¹ (1.Saga Univ.)

[9p-P09-10]

Development of rotational multi-magnetron RF sputtering system to improve material utilization efficiency

OHimeko Umeda¹, Yasunori Ohtsu¹ (1.Saga Univ.)

[9p-P09-11]

Analysis of ionization ratio of sputtered Ti particles in deep oscillation magnetron sputtering plasma using optical emission spectroscopy

OEisuke Yokoyama^{1,2}, Yuki Nakagawa², Hiroki Kobayashi², Nobuo Nishimiya², Masaomi Sanekata², Masahide Tona³, Hiroaki Yamamoto³, Keizo Tsukamoto³, Kiyokazu Fuke⁴, Keijiro Ohshimo⁵, Fuminori Misaizu⁶ (1.Salesian Polytech., 2.Tokyo Polytech. Univ., 3.Ayabo Corp., 4.Kobe Univ., 5.Hokkaido Univ. of Edu., 6.Tohoku Univ.)

[9p-P09-12]

Energy-resolved time-evolution measurement using time-of-flight mass spectrometry in the deposition region of deep oscillation magnetron sputtering

O(M2)Hiroki Kobayashi¹, Yuki Nakagawa¹, Eisuke Yokoyama^{1,2}, Nobuo Nishimiya¹, Masaomi Sanekata¹, Masahide Tona³, Hiroaki Yamamoto³, Keizo Tsukamoto³, Kiyokazu Fuke⁴, Keijiro Ohshimo⁵, Fuminori Misaizu⁶ (1.Tokyo Polytech Univ., 2.Salesian Polytech., 3.Ayabo Corp., 4.Kobe Univ., 5.Hokkaido Univ. of Edu., 6.Tohoku Univ.)

[9p-P09-13]

Three-Dimensional Reconstruction of Plasma Emission and Sheath Structure Using Multi-Directional Imaging

OHaruka Suzuki^{1,2}, Ryota Izumi¹, Hayato Yoshikawa¹, Hirotaka Toyoda^{1,2,3} (1.Nagoya Univ., 2.cLPS, Nagoya Univ., 3.NIFS)

[9p-P09-14]

Possibility of Electron Temperature Measurement with Curling Probe.

OYusei Tajima¹, Shun Ando¹, Kanata Komatsu¹, Keiji Nakamura¹, Daisuke Ogawa¹ (1.Chubu Univ.)

[9p-P09-15]

Measurement of spatial distribution of B atoms in inductively coupled BF₃ plasma

OHayato Sato¹, Kai Takemura¹, Keigo Takeda¹ (1.Meijo Univ.)

[9p-P09-16]

Measurement of Boron Atom Density in Inductively Coupled BF₃-Ar Plasma with Absorption Spectroscopy

O(M1C)Kai Takemura¹, Hayato Sato¹, Keigo Takeda¹ (1.Meijo Univ.)

[9p-P09-17]

Measurement of the surface distribution of oxygen atoms above a substrate irradiated by low pressure inductively coupled plasma

O(M2)Shohei Nanya¹, Keigo Takeda¹ (1.Meijo Univ.)

外部電場印加が大気圧プラズマジェットの
ガス流挙動および発光伝播に与える影響

Effect of External Electric Field Application on Gas Flow Behavior
and Optical Emission Propagation in an Atmospheric Pressure Plasma Jet

長野高専¹, °山田 大将¹

NIT, Nagano College.¹, °Hiromasa Yamada¹

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、チャンバーを必要とせず簡便に生成可能なことから、多くの応用分野に利用されている。APPJは作動ガス流中で生成され、プラズマ生成とガス流は相互に強く関与することが知られている。すなわち、プラズマの生成は荷電粒子の運動を介して作動ガス流に影響を与え、流れの乱流化や流路の変化を引き起こす。一方で、ガス流の挙動変化はプラズマ生成経路の擾乱や発光領域の変形を引き起こすことがあり、両者の相互作用の理解はプラズマの空間分布制御や活性種輸送の最適化にとって重要である。

本研究では、このようなプラズマとガス流の相互作用に着目し、外部電場印加による荷電粒子挙動の変化を通じて、ガス流と発光伝播（ストリーマ）への影響を評価した。Fig. 1に示すように外部電極を配置し、時空間的に一定の外部電場を印加可能な系を構築した。ガス流挙動の可視化にはシュリーレン光学系を、高速な発光伝播現象の観察には高速度カメラを用いて同時に計測を行った。

Fig. 2に示すように、正極性正弦波でAPPJを生成した場合、ガス流は電場方向に屈曲する傾向を示した。また、発光伝播の初期データからは、ストリーマの進展方向や構造に電場印加の影響が現れている可能性が示唆された。講演では、各種印加条件におけるガス流と発光伝播の観察結果を提示し、両者の相関や物理的機構について考察する。

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

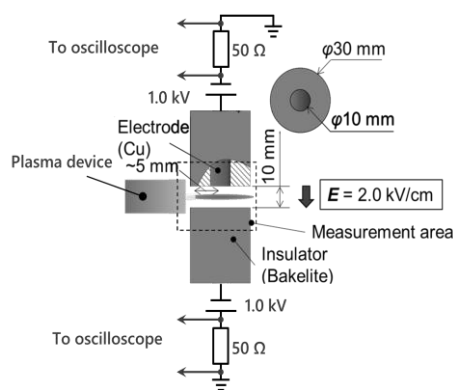


Fig. 1 実験系の概略図.

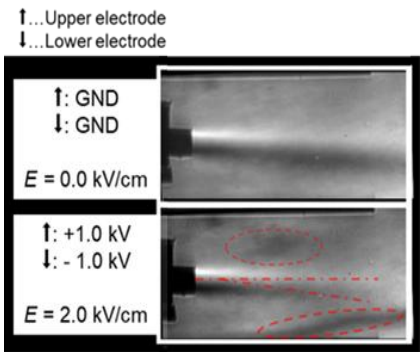


Fig. 2 シュリーレン法により可視化したガス流挙動. 上段：外部電場なし，下段：外部電場印加条件.

有向ハイパーグラフスペクトル疎化による 大気圧低温プラズマ化学反応ネットワークの簡約化

Reduction of Chemical Reaction Networks in Atmospheric-Pressure Low-Temperature Plasma via Directed Hypergraph Spectral Sparsification

北大院工, ○(M2)西 海翔, 東 直樹, 富岡 智

Hokkaido Univ. , ○(M2)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化学反応ネットワーク(CRN)は、プラズマ医療・除菌・材料表面改質など多彩な応用を支える高い化学活性を示す。しかし反応数が膨大であるため、本質的な化学種・反応を抽出することは容易ではない。実験および数値シミュレーションを効率化するには、CRNから重要な要素だけを選択する簡約化手法が不可欠だが、従来法は計測が難しい反応速度係数に強く依存し、その信頼性に課題が残っていた。

本研究では、反応速度係数を用いずにネットワークの本質構造を保ったまま簡約化を実現するため、スペクトルグラフ理論で提案されているスペクトル疎化に着目した。スペクトル疎化は、ラプラシアン行列の固有値・固有ベクトルをほとんど変化させずに辺数を大幅に削減する手法であり、エッジ重みや構造的特徴を反映した重要度指標に基づくため、外部パラメータに左右されないという利点を有する。特に、複数の反応物・生成物を一つのハイパーエッジで統一的に扱い、化学反応の複雑な繋がりを忠実に反映できる点に着目し、CRNを有向ハイパーグラフとして表現した。

具体的には、有向ハイパーグラフのための新しいスペクトル疎化アルゴリズム [1] の適用を試みた。このアルゴリズムでは、固有スペクトル解析により化学種・反応から成るコアセットを選定した後、選定外の反応を確率的に削減し、得られた疎ハイパーグラフの固有値変動が所定閾値以下であることをもって簡約の妥当性を評価する。

本講演では、提案手法を大気圧低温プラズマ CRN に適用し、先行研究[2, 3]との比較を通じて、その有効性を検証した結果を報告する。

参考文献

- [1] K. Oko *et al.*, arXiv:2204.02537 (2022)
- [2] M. Turner, Plasma Sources Sci. Technol. 24, 035027 (2015)
- [3] M. Turner, Plasma Sources Sci. Technol. 25, 015003 (2016)

DC グロー放電の外側領域に形成される定在縞の微細構造： 電流－電圧特性

Fine Structure in Standing Striations Formed in the Outer Region of DC Glow

Discharges: Current-Voltage Characteristics

九州大基幹¹, 九州大院総理工² °古屋 謙治^{1,2}

Kyushu Univ.¹, IGSES Kyushu Univ.², °Kenji Furuya

E-mail: furuya@artsci.kyushu-u.ac.jp

【序】DC グロー放電において観測される発光の明暗パターンは、放電管内における荷電粒子の発生や消滅過程などの非線形性に由来している。陽光柱領域で観測される定在縞は古くから知られており、移動縞の出現機構については詳細な研究が進められてきた [1]。我々は放電の外側領域（上下方向に設置された陰極・陽極からさらに下方の領域）に μm サイズの微粒子を浮遊させる装置を開発し、浮遊した微粒子の集団が微細な定在縞を形成することを見出した [2]。この微細な定在縞の形成理由を明らかにする目的で、放電の外側領域において電流－電圧特性を測定した。

【実験】接地されたステンレス製チェンバー内に、上から、陰極 (V1)、陽極 (V2)、第3電極 (V3)、第4電極 (V4) を配置し、V2とV3の中心には直径 20 mm の穴に金属メッシュを張っている。V2－V3 間距離は 7 mm、V3－V4 間は 63 mm であり、微粒子集団は V3 下方にトラップされる。チェンバー内に Ar を流しながら圧力を 25.0 Pa に維持した。V2, V3 を 100.00 V、V4 を 0.00 V に設定し放電電流 2.3 mA で V1－V2 間に放電を発生させた。放電により V1－V2 間は明るく光っているが、V3 より下方では肉眼で発光が見えない程度であった。太さ 0.03 mm、長さ 3.1 mm の白金線プローブをチェンバー下方から挿入し、微粒子をトラップしていない状態で電流－電圧特性を測定した。

【結果と考察】本装置でトラップされた微粒子集団の縦断面画像を Fig. 1 に示す。微粒子を V3 下方に放出した際には、帯電した微粒子に働く上向きの電気力と下向きの重力とが釣り合う複数の曲面に沿って微粒子が移動する様子を観測できる。このことは、微粒子の有無に関わらず V3 下方のごく限られた位置で電場が急激に変化していることを示唆している。Fig. 2 はプローブ位置を変えて測定した電流－電圧特性である。微粒子がトラップされている領域の下方ではプローブ電圧を上昇させても電

子電流はわずかしき増加しなかった。この結果は、微粒子のトラップ領域近傍における電子の運動方向の顕著な異方性と、局所的な空間電荷層の形成を示唆している。

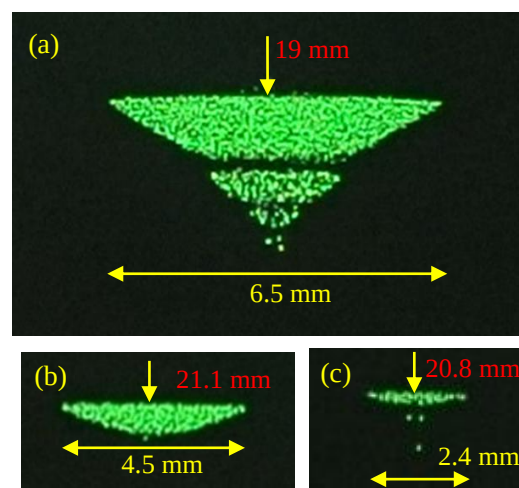


Fig. 1. Vertical cross sections in the clusters of fine particles (monodisperse, spherical silica of 0.98 μm in diameter) levitated in the outer region of DC glow discharges. The difference between (a) and (c) was due to initially trapped quantity of the particles. Image (b) was obtained by adjusting the voltages of the electrodes from Image (a). The distance between the V3 mesh and the top of the cluster are written in red.

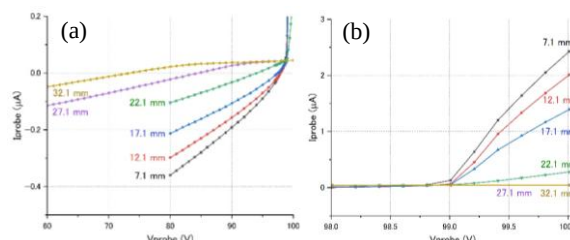


Fig. 2. Current-voltage characteristics observed at different positions of the probe in the outer region of DC glow discharges.

【参考文献】

- [1] 例えば、V. I. Kolobov, J. Phys. D 39, R487 (2006).
- [2] 古屋謙治, 原子衝突学会第 49 回年会, P33 (2024).

DC グロー放電の外側領域に形成される定在縞の微細構造： 微粒子を用いた観測と形状制御

Fine Structure of Standing Striations Formed in the Outer Region of DC Glow

Discharges: Observation through Fine Particles and Shape Control

九州大院総理工¹, 九州大基幹² ◯(M2)坂井 星軌¹, 古屋 謙治^{1,2}

IGSES Kyushu Univ.¹, Kyushu Univ.², ◯Shoki Sakai¹, Kenji Furuya^{1,2}

E-mail: shoki.191@s.kyushu-u.ac.jp

【序】DC グロー放電において観測される定在縞はファラデーの時代より知られており、移動縞の出現機構については詳細な研究が進められてきた [1]。当研究室では放電の外側領域（上下方向に設置された陰極・陽極からさらに下方の領域）にマイクロメートルサイズの微粒子を浮遊させる装置を開発し、浮遊した微粒子の集団が極めて微細な定在縞を形成することを見出した [2]。この微細な定在縞の生成理由を明らかにする目的で、定在縞の構造や微粒子集団の形状の電極電位依存性を詳細に検討した。

【実験】接地されたステンレス製チェンバー内に、上から、陰極（V1）、陽極（V2）、第3電極（V3）、第4電極（V4）を配置し、V2とV3の中心には直径 20 mm の穴に金属メッシュを張っている。V2-V3 間距離は 7 mm、V3-V4 間は 63 mm であり、微粒子集団は V3 下方にトラップされる。チェンバー内に Ar を流しながら圧力を 25.0 Pa に維持した。V1 を -330 V、V2、V3 を 100.00 V、V4 を 0.00 V に設定し放電電流 2.7 mA で直流放電を発生させた。放電により V1-V2 間は明るく光っているが、V2 より下方では肉眼では発光が見えない程度であった。V3 電極下方に水平方向から試料台を挿入し、試料台を上下方向に動かして直径 0.52 μm の単分散シリカ粒子を舞い上がらせ、微粒子を帯電させることでトラップした。鉛直方向にシート状に広げたレーザー光（連続発振 Nd:YAG レーザー、532 nm、シート厚 0.7 mm）をこの微粒子集団に照射することによる微粒子の散乱光をレーザーシート面に垂直な方向からビデオカメラで撮影した。

【結果と考察】観測された微粒子集団の一例を Fig. 1 に示す。(a)では微粒子がトラップされる位置は V3 のメッシュから 24.3 mm であり、集団の幅は 12.6 mm であった。V2 および V3 の電圧を 100 V $\rightarrow$ 90 V $\rightarrow$ 80 V と順に変化させると、(a), (b), (c)のように層間が広がったり、第2層と第3層の層間のみが狭くなったりした。Fig. 1 の

ような集団が複数の層に分かれているような状態から V1 の電圧を小さくすると、下側の層の微粒子から順に落下し、層の数を減らすことができる。このようにしてほぼ 1 層のみを残した状態が Fig. 2(a)である。Fig. 2 の(a)の状態から V2 および V3 の電圧を 70 V に変えると微粒子集団下部の部分的な収縮が観察された (Fig. 2 (b))。このような部分的な収縮は発光観測で報告されており [3]、関連性を検討している。微粒子集団の層形成は多重空間電荷層の形成に由来すると考えられ、さらなる実験データの収集を進めている。

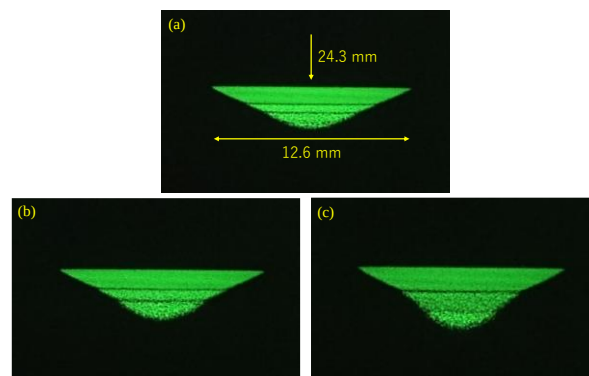


Fig. 1 Laminar structure of dust clusters at V1 = -330 V: (a) V2, V3 = 100 V, (b) V2, V3 = 90 V and (c) V2, V3 = 80 V.

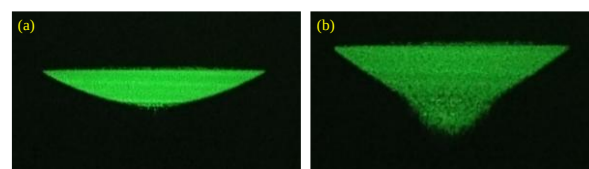


Fig. 2 Change in the structure of dust clusters at V1 = -300 V: (a) V2, V3 = 100 V, and (b) V2, V3 = 70 V.

【参考文献】

- [1] 例えば、V. I. Kolobov, J. Phys. D 39, R487 (2006).
- [2] 古屋謙治、原子衝突学会第 49 回年会, P33 (2024).
- [3] N. A. Dyatko, et al., IEEE Trans. Plasma Sci. 39, 2532 (2011).

アンバランスド RF マグネトロンプラズマ生成のための 磁石配置と磁界分布の検討

Investigation of magnet arrangement and magnetic field distribution for unbalanced RF magnetron plasma production

佐大院理工 〇(M1)三原 智也, 大津 康德

Saga Univ. 〇Tomoya Mihara, Yasunori Ohtsu

E-mail: 25730029@edu.cc.saga-u.ac.jp, ohtsuy@cc.saga-u.ac.jp

【研究背景】プラズマプロセスは、半導体デバイス製造や機能性薄膜合成において重要な技術であり、プラズマ中で生成されるラジカルやイオンは、エッチングや成膜に大きな影響を与える。ラジカルの生成量やイオンの基板入射エネルギーは電子温度に依存するため、その制御はプロセス最適化に不可欠である。本研究では、アンバランスマグネトロンプラズマ構造によって高密度プラズマを生成し、電子温度をグリッドバイアス法により制御することを目指している。

今回の報告では、その前段階として、アンバランスド RF マグネトロンプラズマ生成のための磁石配置に関する基礎的検討を行った結果を報告する。

【磁石配置の設計と評価】本研究では、直径 100mm の円形ターゲット上に中央に $\phi 38 \times 15\text{mm}$ (表面磁束密度約 120mT) の円柱磁石を 1 個、外周に半径 90mm の円周上の位置に $\phi 8 \times 15\text{mm}$ (同約 549mT) の円柱磁石を 16 個均等配置した。

Fig.1 に外周磁石 16 個の場合のシミュレーションで解析した結果を示す。 z はターゲットからの距離を示す。磁界分布は磁石表面付近では外側の磁束密度が高いものの、磁石表面から離れると中央磁石の磁束密度が上回る傾向が見られた。一方、Fig.2 に外周磁石を高さ・幅を変えずに一体化したリング状磁石に置き換えた配置における磁界シミュレーション結果を示す。比較的外側の磁界が高くなることが確認された。これらのシミュレーション結果を基に、複数の磁石配置案の磁界分布を比較検討し、今後はさらなるシミュレーションや設計検討を継続し、最適な磁石配置の確立を目指す。

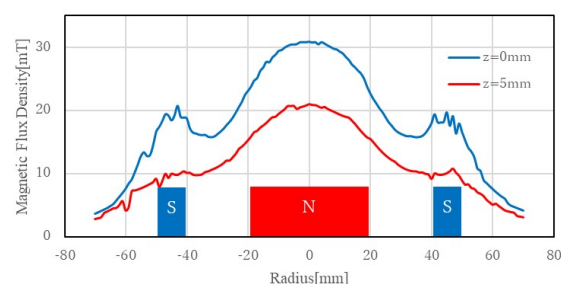


Fig.1: Radial profile of magnetic flux density at various axial distances $z = 0$ and 5 mm from the target for the case of outer magnets consisting of 16 cylindrical magnets.

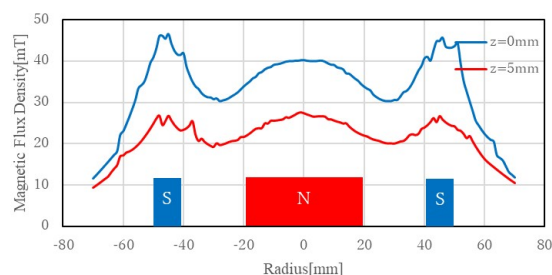


Fig.2: Radial profile of magnetic flux density at various axial distances $z = 0$ and 5 mm from the target for the case of outer single ring-shaped magnet.

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。

水素ガス低圧下における高密度 RF ホロー磁化プラズマの生成

Production of a high-density RF hollow magnetized plasma

under a low pressure of hydrogen gas

佐大院理工 (M1)後藤 尚久, 大津 康德

Saga Univ. Naohisa Goto, Yasunori Ohtsu

E-mail: 25730012@edu.cc.saga-u.ac.jp, ohtsuy@cc.saga-u.ac.jp

1. はじめに

水素プラズマは、半導体デバイスの製造やエネルギー・機能性材料の形成や負イオン源などに広く利用されている。特に DLC 膜のように高硬度・耐摩耗性・撥水性を求められる膜の製造においては、その品質や性能を左右する重要な要素である。こうした応用においては、高密度でかつ均一な水素プラズマを安定的に生成することが求められており、それを実現するためのプラズマ源の開発が重要な課題となっている。

本研究では、これまでホロー電極を用いて低圧力下での高密度プラズマの生成を検討してきた。先行研究より、ホロー電極内に磁石を用いることで、使用しない場合と比べてプラズマ密度が約 1.7 倍に向上することが示されている[1]。今回の報告では、円筒溝とリング状溝を形成したホロー電極内に磁石を設置した際に、ホロー溝内外における磁界シミュレーション結果及びそれを用いた電子磁気特性について報告する。

2. 実験装置構成及び結果

図 1 に本研究で使用するホロー電極の断面図と磁石配置を示す。使用した磁石は直径 5mm、深さ 15mm、表面磁束密度 519mT である。本構成では、電子を内側および外側の溝に閉じ込めるため、内側と外側に配置した磁石の極性を反対に設定した。

3次元電磁界シミュレーションコードFemtetを用いて、磁石周囲の磁界シミュレーションを行った。その結果を用いて電子磁気特性であるラーマ半径を評価した。ラーマ半径は中心部で20mm未満、外側の溝では約5mm未満であることが確認できた。これは電子が磁界によって中心部分および外側の溝で閉じ込められていることを示す。磁界閉じ込め効果により、電子の壁面への損失が抑制され、電離効率の向上およびプラズマ密度の増加が期待される。

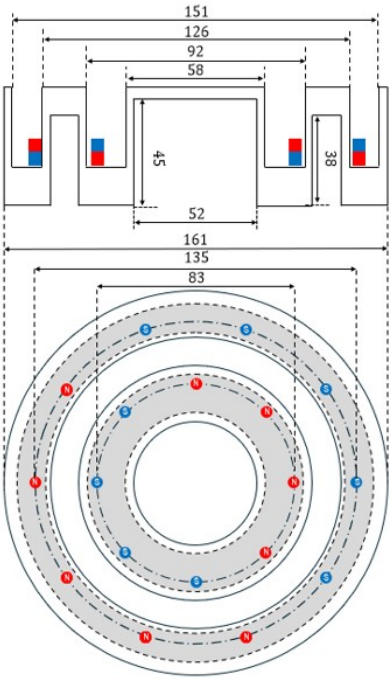


Fig1. Structure of RF hollow cathode electrode with 16 cylindrical magnets

参考文献

[1] Y. Ohtsu, T. Uchida, R. Kuno, and J. Schulze, J. Vac. Sci. Technol. A 42, 033011 (2024).

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。

ハイブリッドホロー電極と磁石を用いた 高密度 RF 水素プラズマ生成に及ぼすガス圧力の影響

Influence of gas pressure on a high-density RF hydrogen plasma production using a hybrid hollow electrode and magnets

佐大院理工, °(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[1]を目的とする。今回の報告では、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、高密度水素プラズマ生成に及ぼすガス圧力の影響を明らかにする。

2. 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。

Fig.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。Fig.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。

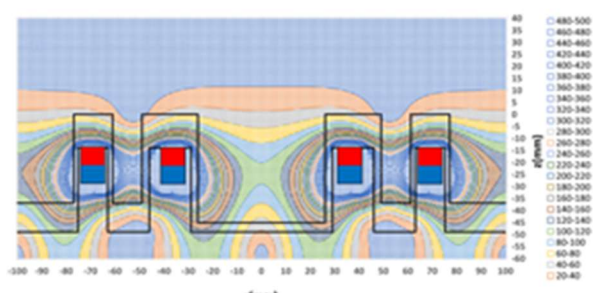


Fig.1 Two-dimensional distribution of electron Hall parameter

3. 実験結果

実際に装置を使ってイオン飽和電流を測定することで、プラズマ密度の分布を評価した。水素ガス圧力 1Pa で測定を行ったときのイオン飽和電流分布を Fig.2 に示す。プラズマ密度はイオン飽和電流に比例するため、プラズマ密度分布も Fig.2 と同じになる。

電子温度 4eV と仮定してプラズマ密度を計算したところ、水素ガス圧力 1Pa の低圧力でプラズマ密度は約 $6.0 \times 10^{16} m^{-3}$ と高密度水素プラズマの生成ができていたことが分かった。講演では他の圧力の結果も示す予定である。

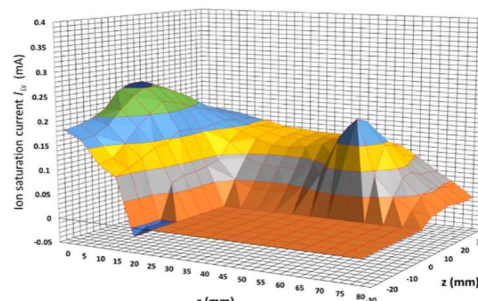


Fig.2 Ion saturation current distribution for hydrogen gas pressure of 1 Pa.

参考文献

[1] 田爪、大津、第 85 回応用物理学会秋季学術講演会、20p-A32-5(2024)

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。

円筒型 AZO ターゲットを用いたマルチホロー磁化 RF スパッタ装置の開発

Development of multi-hollow magnetized RF sputtering plasma

using cylindrical AZO target

佐大院理工 ○(M1)山縣 実, 大津 康德

Saga Univ., ○Minoru Yamagata, Yasunori Ohtsu

E-mail:25730034@edu.cc.saga-u.ac.jp, ohtsuy@cc.saga-u.ac.jp

1. はじめに

近年普及している IoT 製品には、透明導電膜が広く利用されている。透明導電膜の主流の材料は ITO であるが、その主原料はインジウムで希少金属である。そこで、ITO の代替材料として AZO (ZnO に Al を添加したもの) が注目されている。AZO 薄膜合成にはマグネトロンスパッタ法が主に用いられているが、低温での高品質な成膜が難しいという課題がある。先行研究では、リング状ホロー電極内に直径の異なる 2 つの AZO 円筒ターゲットリングを配置し、その外側に永久磁石を配置し、高周波電力を印加することで高密度プラズマを発生させ、低温での成膜を可能にしている[1]。本研究では、配置された永久磁石が中心部にも影響を及ぼしている点に着目し、中心部にもホロー溝を追加した新しいマルチホロー電極について検討する。

2. 実験方法及び結果

本研究で使用するマルチホロー電極を Fig. 1 に示す。外側にリング状の向かい合う AZO ターゲットを配置し、中心の上面に円盤状の AZO ターゲットを配置している。リング状ホロー溝内と中心ホロー溝内の磁界解析を行い、電子ホールパラメータとラーマ半径を算出し、ホロー溝内で高密度なプラズマが生成できるか検討する。

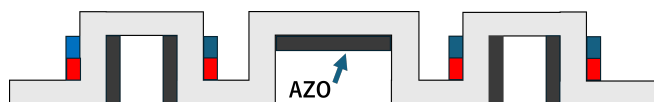


Fig. 1 Structure of multi-hollow electrode

電子ホールパラメータは、最小で 50 より大きく、電子が衝突の間に磁界の周りを回転する回数は十分大きいことが分かる。電子ラーマ半径は、最大でも 1mm 程度であり、ホロー溝の半径の 9.7mm よりも十分小さいので、電子はホロー溝内を旋回運動することができ、ホロー溝内に電子を閉じ込められると考えられる。以上の結果から、中心と外側のホロー溝において、高密度なプラズマを生成することができると考えられる。

3. まとめの今後の展望

本研究では、中心部にもホロー溝を追加した新しいマルチホロー電極について検討した。磁界解析結果から、永久磁石が中心と外側のホロー溝に影響を及ぼしていることを確認できた。今後は、実際にプラズマを発生させ、高密度なプラズマが生成できているか計測する予定である。

参考文献

[1]T. Sumiyama et al, AIP Adv. 7 (2017)055310.

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。

ターゲット利用率の向上のための 回転式マグネトロン RF スパッタプラズマの生成 Production of rotational magnetron RF sputtering plasma for improving target utilization

佐大院理工, [○](M1)古森 正斗, 大津 康德

Saga univ., [○]Masato Komori, Yasunori Ohtsu

E-mail: 25730013@edu.cc.saga-u.ac.jp, ohtsuy@cc.saga-u.ac.jp

1. はじめに

近年、DX化の進展により、データセンターの増設に伴い、半導体デバイスの需要が年々増加している。半導体デバイス内の薄膜合成法として、マグネトロンスパッタ法が広く利用されている。しかしながら、材料ターゲットが有効に利用できておらず、材料ターゲット利用率が 20%~30%と低いという課題がある。これまで、鉄ヨーク板上に非対称に磁石配置したマグネトロンプラズマを回転させることにより、利用率の改善がなされた[1]。しかし、その方式には課題が残されている。

そこで、本研究では、従来の磁石固定型から磁石回転型を採用し、ターゲット利用率を向上させることを目的としている。今回の報告では、マグネトロンプラズマをマルチリング型になるように、磁石を設計し、電子の磁気特性を評価した結果について報告する。

2. マグネトロンスパッタの磁石配置と電子ラーマ半径

本研究で考案した磁石配置を図 1 に示す。断面(1)~(4)について、それぞれ電磁界シミュレーションコード Femtet を用いて 3 次元磁界解析を行った。ここで、断面(1)の 3 次元解析の結果から導出した電子ラーマ半径を図 2 に示している。ラーマ半径は磁石間距離よりも十分に小さな値をとることから、電子は磁化できていることが分かる。今後、プラズマ発光分布、イオン飽和電流・浸食分布を測定し、実際にターゲット利用率を計測する予定である。

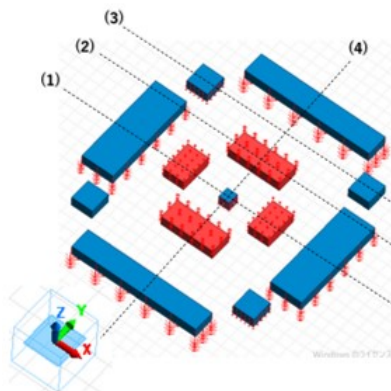


Fig.1 Proposed magnet arrangement

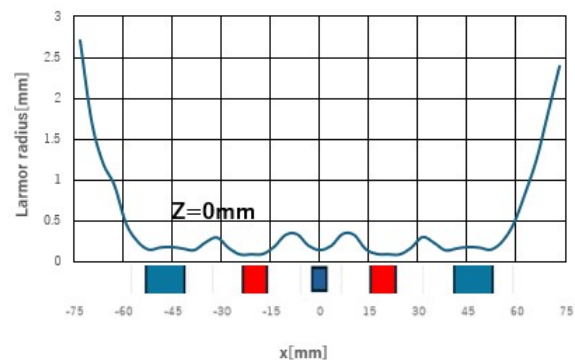


Fig.2 Larmor radius of electrons for section 1

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。

材料利用効率向上のための 回転マルチマグネトロン RF スパッタ装置の開発

Development of rotational multi-magnetron RF sputtering system to improve material utilization efficiency

佐大院理工, °(M2) 梅田 姫子, 大津 康德

Saga Univ., °Himeko Umeda, Yasunori Ohtsu

E-mail: 24730003@edu.cc.saga-u.ac.jp, ohtsuy@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。半導体薄膜である透明導電膜などの製膜には、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、図 1 に示すように、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[2]。今回の報告では、設計した磁石配置における二次元磁界シミュレーション結果及び銅ターゲットの浸食実験結果について報告する。

2. マルチマグネトロンの磁石配置と実験結果

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 $30 \times 5 \times 3$ mm ② $14 \times 4 \times 2$ mm ③ $4 \times 4 \times 3$ mm)を用いて、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。赤色の磁石表面の極性が N 極、青色が 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い、この磁束密度を用いて、電子の磁気特性を解析した。この配置でのプラズマ発光の様子を図 2 に示す。更に、銅ターゲットをスパッタし、ターゲット利用率を算出したところ約 60.5%であった。

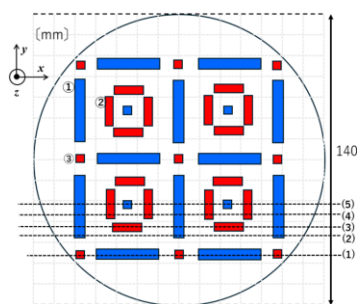


Fig.1 Magnet arrangement designed.

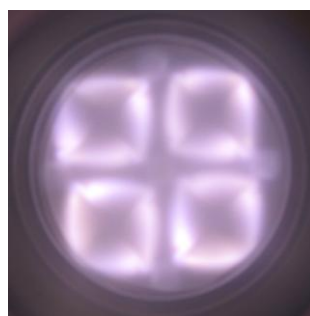


Fig.2 Image of plasma emission.

参考文献

[1] T. Iseki, Vacuum, 84, 339 (2010).

[2] 梅田、大津、第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 20p-A32-4(2024)

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。

深振動マグネトロンスパッタリングにおける 発光分光分析を用いた生成 Ti 粒子のイオン化率の解析

Analysis of ionization ratio of sputtered Ti particles in deep oscillation magnetron sputtering
plasma using optical emission spectroscopy

サレジオ高専¹, 東京工芸大工², (株)アヤボ³, 神戸大⁴, 北海道教育大⁵, 東北大院理⁶

○横山 英佐^{1,2}, 中川 悠幹², 小林 宏輝², 西宮 信夫², 實方 真臣²,

戸名 正英³, 山本 宏晃³, 塚本 恵三³, 富宅 喜代一⁴, 大下 慶次郎⁵, 美齊津 文典⁶

Tokyo Polytech. Univ.¹, Salesian Polytech.², Ayabo Corp.³, Kobe Univ.⁴, Hokkaido Univ. of Edu.⁵,

Tohoku Univ.⁶, ○E. Yokoyama², Y. Nakagawa¹, H. Kobayashi¹, N. Nishimiya¹, M. Sanekata¹,

M. Tona³, H. Yamamoto³, K. Tsukamoto³, K. Fuke⁴, K. Ohshimo⁵, and F. Misaizu⁶

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

1. 序論 数 μs の非常に短い On/Off 時間からなるマイクロパルス列によって構成さ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有するスパッタリング成膜法として期待されている。本研究では生成した DOMS プラズマに対して発光分光分析 (OES) による時間発展計測を用いて放電・発光遅延時間からガス密度分布の解析を行い、ガス希薄化現象が生成スパッタ粒子のイオン化率に及ぼす影響を検討した。

2. 実験 変調パルス電源 (AXIA, Zpulsar) を用い、On 時間 $10 \mu\text{s}$ 、Off 時間 $30 \sim 150 \mu\text{s}$ 、マイクロパルス本数 $15 \sim 25$ 本からなる DOMS 制御パルスを設計し、動作圧力 $0.49 \sim 1.66 \text{ Pa}$ 間の Ar 雰囲気下で Ti ターゲットに対してスパッタリングを行った。ターゲット表面からの距離 $14 \sim 74 \text{ mm}$ 間で OES を実施した¹⁾。中性 Ti とイオン化 Ti 粒子に対して OES 時間発展計測を行い、発光強度比から DOMS パルスにおける生成 Ti 粒子のイオン化率の算出を行った。

3. 結果と考察 0.84 Pa の Ar 雰囲気下で On 時間 $10 \mu\text{s}$ 、Off 時間 $100 \mu\text{s}$ における Ti と Ti^+ の OES 時間発展を Fig. 1 に示す。スパッタ粒子のイオン化はプラズマ内の電子密度に起因し、パルス 1 本目の強い放電時に Ti^+ の強い発光が確認できる。また 1 つのパルス内での時間発展では Ti^+ はパルス Off 時間で急激に発光が減少するのに対し、中性 Ti はアフターグロー中に再度発光ピークを示した。Ti と Ti^+ の発光強度比から Ti のイオン化率を算出した結果を Fig. 2 に示す。パルス発展とともにイオン化率が変動しており、最大で 10% 程度の差が生じた。この変動はガス希薄化現象によるガス密度変化によるものだと考えられる。過去に報告したガス密度分布とイオン化率との相関については講演で議論する。

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

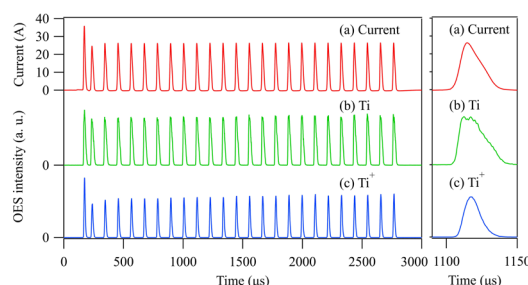


Fig. 1 Discharge current and temporal optical emission profiles of Ti and Ti^+ .

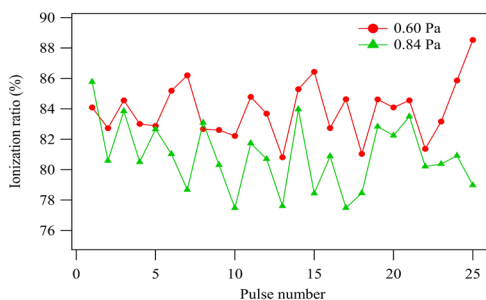


Fig. 2 Ionization ratio $\text{Ti}^+ / (\text{Ti} + \text{Ti}^+)$ for pulse evolution.

深振動マグネトロンスパッタリングの成膜領域における 飛行時間質量分析法を用いたエネルギー分解時間発展計測

Energy-resolved time-evolution measurement using time-of-flight mass spectrometry in the deposition region of deep oscillation magnetron sputtering

東京工芸大工¹, サレジオ高専², (株)アヤボ³, 神戸大⁴, 北海道教育大⁵, 東北大院理⁶,

○小林 宏輝¹, 中川 悠幹¹, 横山 英佐^{1,2}, 西宮 信夫¹, 實方 真臣¹,

戸名 正英³, 山本 宏晃³, 塚本 恵三³, 富宅 喜代一⁴, 大下 慶次郎⁵, 美齊津 文典⁶

Tokyo Polytech. Univ.¹, Salesian Polytech.², Ayabo Corp.³, Kobe Univ.⁴, Hokkaido Univ. of Edu.⁵,

Tohoku Univ.⁶, ○Y. Nakagawa¹, H. Kobayashi¹, E. Yokoyama², N. Nishimiya¹, M. Sanekata¹,

M. Tona³, H. Yamamoto³, K. Tsukamoto³, K. Fuke⁴, K. Ohshimo⁵, and F. Misaizu⁶

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

1. 序論 近年、大電力インパルスマグネトロンスパッタリング (HiPIMS) は、高品質成膜技術として注目されており、なかでも multi-pulse HiPIMS (m-HiPIMS) は、少数のパルスで高い電力密度を実現し、優れたイオン化率と膜特性を示す手法である。一方、深振動マグネトロンスパッタリング (DOMS) は、m-HiPIMS に比べ電力密度はやや低いものの、多数のパルスを連続的に印加することで、長時間にわたり安定したプラズマを維持でき、優れたアークフリー特性を有するスパッタリング成膜法として期待されている。本研究では、飛行時間質量分析法(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及びエネルギー分布解析を行った。

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⁾。変調パルス電源 (AXIA,Zpulser)によりパルス電力を Ti ターゲットに投入し、Ar 雰囲気(0.61 Pa)でスパッタリングを行った。多成分イオン検出は、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) の計測ゲートを通じて行われ、イオン強度の時間発展計測は DOMS 放電開始時を時間 0 として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し、時間分解能 0.5 μ s で行った。

3. 結果と考察 Fig. 1 に投入電圧 350 V の DOMS で生成した Ar⁺に対し、阻止電圧を印加しない場合と 5 V 印加しながら時間発展計測を行った結果を示す。阻止電圧 0 V の時は、ピークが 2 成分に分離しているのに対し、5 V ではピークの遅い成分のみが観測された。これは、プラズマ発展過程における、2つの成分のイオン生成が、異なるエネルギーにおいて起こっていることを示唆している。各ピーク時のエネルギー分析の結果は、当日議論する予定である。

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

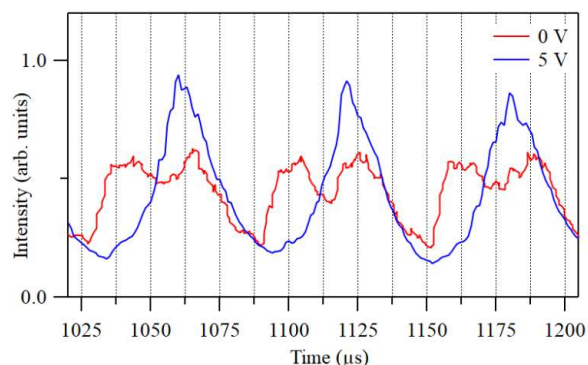


Fig. 1. Time profiles of Ar⁺ ion formed by DOMS measured with different retarding potentials

多方向画像取得によるプラズマ発光およびシース構造の三次元再構築

Three-Dimensional Reconstruction of Plasma Emission and Sheath Structure

Using Multi-Directional Imaging

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, 吉川 隼人¹, 豊田 浩孝^{1,2,3}

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

°Haruka Suzuki^{1,2}, Ryota Izumi¹, Hayato Yoshikawa¹, Hirotaka Toyoda^{1,2,3}

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

近年、プラズマプロセスの高度化に伴い、プラズマの空間構造を非接触で解析する新たな診断技術の重要性が高まっている。これらの技術は、半導体デバイス製造におけるプラズマ均一性の向上やプロセス条件の最適化など、多岐にわたる応用が期待される。我々はこれまでに、トモグラフィ手法を用いた画像再構成によって、プラズマの三次元構造を非接触で可視化する技術の開発を進めてきた。しかし、従来の研究[1,2]では、真空容器内の観測窓の数に制約があり、画像取得可能な方向が限られていたため、十分な視点数を確保できず、空間分解能の向上が困難であった。そこで本研究では、再構成精度の向上を目的として、多方向からの画像取得を可能とする新たなプラズマ観測装置を提案する。講演では多方向画像に基づくプラズマ発光とシース構造の再構築結果を報告する。

Fig. 1 に実験装置図を示す。円筒形真空容器の上部に、真空を維持したまま回転可能なプレートを設置し、ボアスコープカメラを挿入することにより、プラズマ生成中に任意の方向からプラズマ画像を取得できる構成とした。回転プレートに接続された円筒形ライナー（直径 180 mm、高さ 40 mm）内に、チャンパー底部に設置した RF 電極により容量結合型プラズマを生成する。得られたデータは、1 mm（長さ）×1 mm（幅）×0.1 mm（高さ）のボクセルに空間を分割して再構築を行った。

各ボクセルの輝度情報ベクトル $\mathbf{f}$ 、撮影画像情報ベクトル $\mathbf{g}$ 、これら 2 つを結びつける固有カメラパラメータ行列を H とすると、関係式は $H\mathbf{f} = \mathbf{g}$ となる。これは、Tikhonov-Philips 正則化を用いて、 $\mathbf{f} = (H^T H + \alpha C^T C + \beta I)^{-1} H^T \mathbf{g}$ と表すことができる。ここで C はラプラシアン行列、 I は単位行列である。事前に、レンズに入る光線を実験的に導出するとともに、センサーの光量特性を評価することにより、 H 行列を作成した。

上下 4 方向×周囲 8 方向（45 度毎）の計 32 方向からプラズマを撮影し、再構築を行った結果を Fig.2 に示す。新たな撮影角度が加わったことで、再構成画像の空間分解能および全体的な再現精度が大幅に向上した。

[1] 鈴木 陽香 他, 第 85 回 応用物理学会秋季学術講演会, 20a-A32-2 (2024).

[2] 泉 涼太 他, 第 72 回 応用物理学会春季学術講演会, 16p-P01-7 (2025).

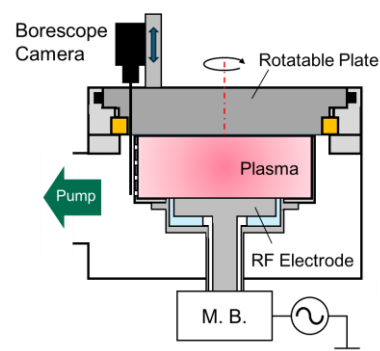


Fig. 1. Experimental setup.

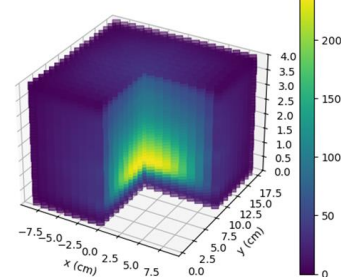


Fig.2. Reconstructed 3D image.

カーリングプローブによる電子温度計測の実現性

Possibility of Electron Temperature Measurement with Curling Probe.

中部大工¹ ○(B) 田島 悠聖¹, (B) 安藤 舜¹, (B) 小松 哉太¹, 中村 圭二¹, 小川 大輔¹

Chubu Univ.¹, °Yusei Tajima¹, Shun Ando¹, Kanata Komatsu¹, Keiji Nakamura¹, Daisuke Ogawa¹

E-mail: ogawa@fsc.chubu.ac.jp

半導体製造工程では、低温プラズマの利用がそのほとんどを占め、高い生産性を確保するためには、プラズマ生成における高い再現性が求められる。通常はプラズマ中にある反応粒子に着目され、それらの反応粒子の数や種類についてはプラズマ中に存在する電子の振る舞いによる寄与が大きい。つまり、低温プラズマにおいて電子の振る舞いを観測することはとても重要であり、プラズマ中の電子を観測することで、プロセスの再現性の有無だけではなく、その反応容器内で起きるわずかなプラズマの変化も知ることができる。プラズマ中の電子数やそのエネルギー具合は、一般に静電プローブを用いて計測することができるが、半導体製造で扱われるようなプラズマは堆積物が生じる場合があるため、別な計測方法が利用される。カーリングプローブはそのようなプラズマを観測するためのプローブの1つであり、プラズマとアンテナとの電磁界共振現象を利用して計測できる。しかし、そこから算出されるものは、原理的にプラズマ中の電子密度のみであり、もうひとつの重要なプラズマパラメータである電子温度の計測はできない。

カーリングプローブはその形状によりアンテナ表面から 2 – 3 mm までの電子密度の平均値を計測するため、そこで計測される密度はプラズマにより生成されるシース幅を考慮に入れなければならない。一方、チャイルド – ラングミュア則によると、プラズマにおけるシース幅は、電子密度と電子温度に依存する。つまり、カーリングプローブから得られる共振周波数はシース幅に依存するため、この特性を利用することでカーリングプローブを使って電子温度も計測できる。Fig. 1 はシース幅を考慮しカーリングプローブから得られる共振周波数の推移を示しており、プローブが、ある一定のプラズマ（電子密度、電子温度が共に一定）に置かれた場合でも、カーリングプローブ周辺のバイアスにより、異なる共振周波数が得られることが計算的に予測されている。本発表ではこの計算による結果を踏まえて、プローブ周辺のバイアスによる共振周波数の挙動を調査し、実際にカーリングプローブによる電子温度計測の可能性について報告する。

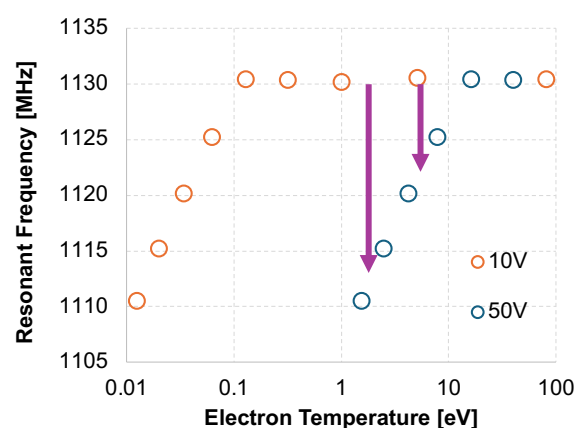


Fig. 1. Evolution of resonant frequency as a function of electron temperature in plasma and bias voltage applied to an electrode equipped around a curling probe.

誘導結合型 BF₃ プラズマ内における B 原子の空間分布計測

Measurement of spatial distribution of B atoms in inductively coupled BF₃ plasma

名城大 °佐藤 颯斗, 武村 海, 竹田 圭吾

Meijo Univ. °Hayato Sato, Kai Takemura, Keigo Takeda

E-mail:253427011@ccmail.meijo-u.ac.jp

近年、トランジスタの構造はその高性能化の要求に応えるためにますます複雑化しており、製造工程ではチャンネル領域で極めて浅い接合形成や 3 次元構造へのコンフォーマルなドーピングが必要とされている[1]。これらの課題を解決する手段の一つとして、プラズマドーピング技術が提案されている。本技術はドーパントとなる元素を含むガス分子を添加したガスプラズマを基材表面に照射することで基材中に所望のドーパントの導入を可能とする。今後、最先端の半導体プロセスでは、更に高い精度のプロセス制御技術の実現が必要不可欠とされている。プラズマドーピングでは、荷電粒子に加えて中性活性種の表面反応もプロセスに重要な影響を与えると考えられこの中性活性種の振る舞いを空間的に分析することはプロセスの制御性の向上につながる可能性がある。本稿ではプラズマドーピングに用いられるプラズマ内での粒子の反応過程の更なる解明に向けた足掛かりとして発光分光測定とシミュレーションの双方を用いて、ボロン (B) 原子の空間的な分布の分析の結果を報告する。

本研究では、Fig.1 に示すようにチャンバー内に BF₃ ガス及び Ar ガスを導入し、上部に配置したコイルアンテナに高周波 (RF : 13.56 MHz) 電力を供給することで誘導結合型プラズマを生成した。そして、プラズマの発光スペクトルを、チャンバー側面に設けた観察窓を通じて分光器を用いて空間的に測定を行った。測定では、コイルアンテナと基板ステージの間にあるプラズマ領域に沿って B 原子(波長 249.77 nm)とともに Ar 原子(波長 415.86 nm)のそれぞれの発光強度の分布を観測した。プラズマ生成および計測はガス流量比やパワー、圧力の各条件において行った。

本研究では Ar/BF₃ ガス(流量比 : 48:2 sccm)を用いて生成されるプラズマ中において、RF 電力 400 W、ガス圧力 1.0 Pa の条件下で測定した B 原子と Ar 原子の発光強度の空間分布を計測した[2]。そして、それらに対してアーベル変換を適用し半径方向の分布を再構成したものを Fig. 2 に示す。Ar 原子の発光のピークはステージ端の上方に位置している。これは、コイルによって加速された電子と Ar 原子との衝突によるものと考えられる。また、同様に B 原子の発光のピークはステージ端上方に存在する。そして、ピークに近い値が中央付近に広く分布していることを観測した。報告では他の圧力条件の結果やシミュレーションを踏まえて議論する。

【参考文献】

[1] 水野文二, 応用物理, 第 70 巻, 第 12 号, pp1458-1462 (2001).
[2] 竹田圭吾, プラズマエレクトロニクス分科会会報, No.80, pp.11-16 (2024).

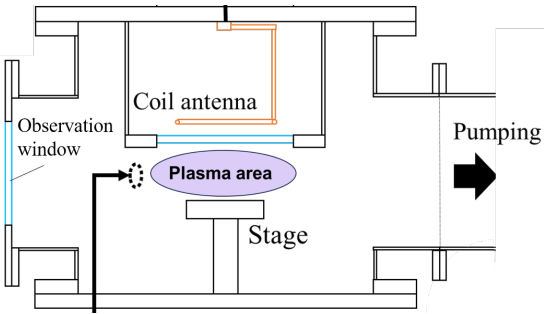


Fig. 1 Plasma generation chamber

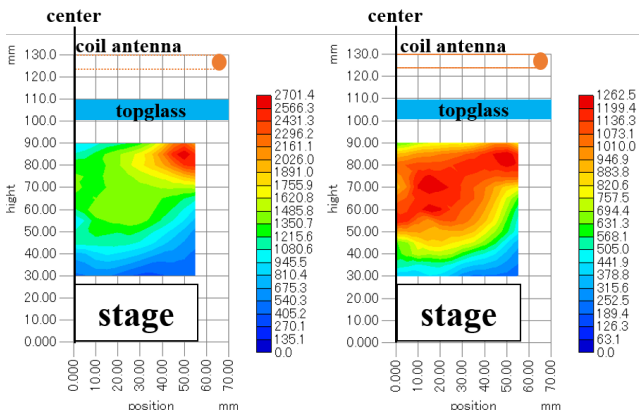


Fig. 2 Luminescence intensity distribution
reconstructed by Abelian transform
(left:Ar atom,right:B atom)

吸収分光法を用いた誘導結合 $\text{BF}_3\text{-Ar}$ プラズマ中の B 原子密度の測定

Measurement of Boron Atom Density in Inductively Coupled $\text{BF}_3\text{-Ar}$ Plasma

with Absorption Spectroscopy



名城大理工 ^{○(M1C)}武村 海, 佐藤 颯斗, 竹田 圭吾

Meijo Univ., ^{○(M1C)}Kai Takemura, Hayato Sato, Keigo Takeda

E-mail: 253427017@ccmailg.meijo-u.ac.jp

1. はじめに：半導体製造に用いられるプラズマドーピングプロセスは、プラズマ中の荷電粒子や活性種等による物理的・化学的な作用の影響を強く受けて実現される。 BF_3 ガスを用いたホウ素のドーピングプロセスにおいては、プラズマ中に存在するホウ素を含むイオンが基板中に注入されるほか、ラジカル等も存在しており、それらの基板表面への吸着によっても導入されることが予想される^[1]。しかし、 BF_3 からの解離によって生じたラジカルの種類や、ドーピングされるホウ素の密度といった、プラズマの内部状態については解明されていない点が多い。計測によってプラズマの内部状態や粒子の挙動を理解することによって、プロセスプラズマを高精度に制御することが可能となり、半導体技術のさらなる発展に寄与すると考えられる。本研究では、ホローカソードランプ(HCL)を光源とした吸収分光法^[2]を用いてプラズマ中の B 原子密度を測定し、プラズマの内部状態についての知見を得ることを目的としている。

2. 実験：実験の手順は、Ar と BF_3 をチャンバー内で混合し、アンテナに RF 電力を印加することで誘導結合プラズマを発生させる。プラズマ中に B 原子が吸収する波長の光を HCL を用いて入射することで、入射光と透過光の相対強度比から光吸収率を求め、B 原子の絶対密度を計算する。主な実験条件としては、チャンバー内圧力は 0.5 Pa 刻みで 1.0 Pa ~ 3.0 Pa の間で、投入する RF 電力は 50 W 刻みで 200 W ~ 400 W の間で変化させた。

3. 実験結果：実験によって得られた光吸収率から B 原子密度を求めた結果を、図 1 に示す。チャンバー内圧力の増加に伴って、B 原子密度も高くなるような傾向が見られた。また、同じ圧力でも印加する RF 電力が高くなるにつれて、圧力と同様の傾向が見られた。本研究では吸収分光法による絶対密度計算のほかに、アクチノメトリー法による密度計算と、プラズマシミュレーションを行っており、これらによって求められる B 原子密度との比較・考察とを合わせて報告する。

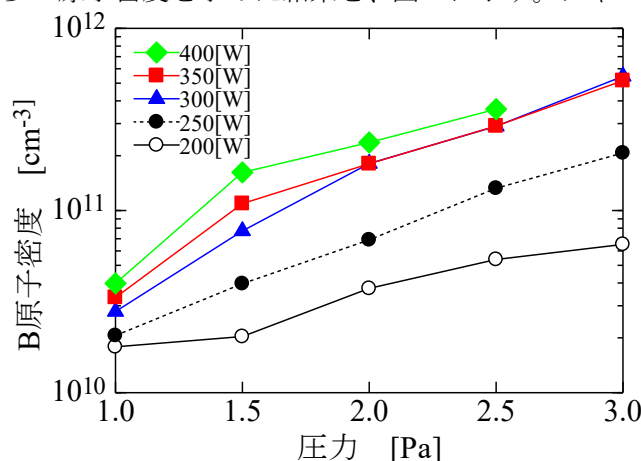


図 1：プラズマ中の B 原子密度の圧力依存性

参考文献

- [1] 水野文二, 応用物理, 第 70 巻, 第 12 号, (2001) 1458-1462.
- [2] 竹田圭吾, J. Plasma Fusion Res., Vol.95, No.4, (2019) 180-186.

低圧誘導結合型プラズマより照射された酸素原子の基材表面分布の計測

Measurement of the surface distribution of oxygen atoms above a substrate

irradiated by low pressure inductively coupled plasma

名城大理工, °(M2) 南谷 将平, 竹田 圭吾

Meijo Univ., °Shohei Nanya, Keigo Takeda

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

1. はじめに: 低圧酸素プラズマは、高分子材料表面における親水性・接着性の向上や機能性酸化材料の合成、半導体プロセスといった多様な産業用途で利用されている。これらのプラズマプロセスの技術的発展には、プラズマ中のイオンやラジカル（酸素、窒素、水素等の中性活性種）が基材表面で相互作用的に引き起こす反応・損失過程を正確に理解し、制御することが必須である[1]。本研究では誘導結合型プラズマ（ICP）により供給される酸素原子が常にシリコン基板に照射される条件下において、真空紫外吸収分光法（VUVAS）[2]を用いて基板上（垂直方向）の酸素原子の絶対密度分布を計測した。本実験はフォトリソ除去や酸化膜形成など、半導体ウエハプロセスへの応用を想定したものであり、プラズマ中の粒子と材料界面におけるの表面反応機構の解明の一助となる知見を提供する。

2. 実験: 本研究で用いる装置は誘導結合型プラズマ源（ICP）及びプラズマ源より 300mm 離れた位置に設置されたステージ、マイクロ放電ホローカソードランプ（MHCL）を光源とした VUVAS システムで構成される。実験条件として、ICP 源には酸素ガスを 50 sccm の流量で導入し、チャンバー内を 5、7.5、10 Pa と各圧力に維持した条件のもと、アンテナに RF（13.56 MHz）電力 200 W を供給して酸素プラズマを生成した。そして、ステージに設置され

たシリコン基板に酸素原子が常に供給される状況下で VUVAS を用いて基材上（垂直方向）の酸素原子の絶対密度分布を計測した。

3. 結果: 上記圧力条件下において、基材（n 型シリコン）近傍における酸素原子の密度分布の計測結果を Figure 1 に示す。

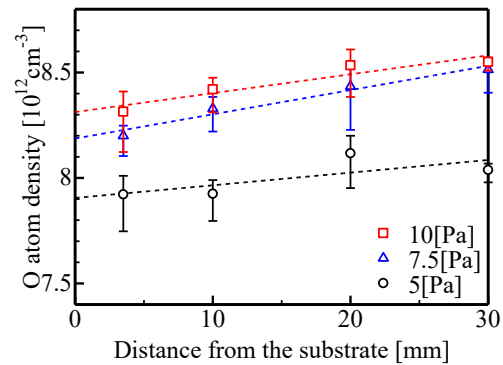


Fig.1 Measured spatial distribution of O atom density above a n-type silicon substrate.

計測結果よりチャンバー圧力上昇に伴い、原子密度が増加し、また基材表面に近づくにつれ密度が減衰する傾向が確認された。これは基材表面で原子が損失することに起因する。シリコン表面は長時間のプラズマ照射により十分に酸化皮膜が形成され、化学的な酸化反応は飽和状態にあるため、表面での酸素原子の損失は主に酸素原子同士の再結合や物理的な吸着による機構によって支配されると考えられる。

参考文献

- [1] M. Hori, Review of Modern Plasma Physics 6, 13-117. (2022).
- [2] S. Takashima, et al., Appl. Phys. Lett., 20, 3929. (1999).

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

[10a-N323-1~11] 8.1 Plasma production and diagnostics

[10a-N323-1]

Investigation of Plasma Control Using Rectangular Amplitude-Modulated Discharges: Simulations and Experiments

○KUNIHITO KAMATAKI¹, Yushi Sato¹, Yousei Kurosaki¹, Tsukasa Masamoto¹, Daisuke Yamashita¹, Takamasa Okumura¹, Naho Itagaki¹, Kazunori Koga¹, Masaharu Shiratani¹ (1.Kyushu Univ.)

[10a-N323-2]

Generation of uniform plasma by an auxiliary electrode.

○Yudai Suzuki¹, Petros Abraha¹ (1.Meijo Univ.)

[10a-N323-3]

Research on the control of the behavior of levitating microparticles in plasma

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

[10a-N323-4]

Spatially resolved measurements of reduced-pressure oxygen ICP by tomographic emission spectroscopy

Wentao He¹, Tetsuji Kiyota², Kenta Doi², Hirotoshi Nakao², Tomomitsu Ozeki², Kazuhiro Naiki¹, Kangbai Li¹, Shun-ichiro Ohmi¹, ○Hiroshi Akatsuka^{3,1} (1.Sch. Eng. Sci. Tokyo, 2.ULVAC, 3.IIR Sci. Tokyo)

[10a-N323-5]

Spatially averaged spectroscopic measurements of low-pressure argon plasmas and their relationship to local electron temperature and density

○Koki Fukumoto¹, Kenta Doi², Tetsuji Kiyota², Yuya Yamashita¹, Wataru Kikuchi¹, Atsushi Nezu¹, Hiroshi Akatsuka¹ (1.Science Tokyo, 2.ULVAC)

[10a-N323-6]

Prediction of the Electron Energy Distribution Function from Argon Optical Emission Spectra Using a Collisional-Radiative Model

○(M2)Joichiro Mieda¹, Simon Chouteau¹, Fatima Arellano¹, Marton Gyulai^{2,3}, Zoltan Donko^{1,2}, Peter Hartmann², Tsanko Tsankov^{1,4}, Uwe Czarnetzki⁴, Hamaguchi Satoshi¹ (1.Osaka Univ., 2.Wigner Research Centre for Physics, 3.Eotvos Lorand Univ., 4.Institute for Plasma and Atomic Physics)

[10a-N323-7]

Rotational and vibrational temperatures diagnostics determined on N₂ second positive system in nitrogen plasma generated by plasma-enhanced metal-organic chemical vapor deposition system

○Yuya Yamashita¹, Tokio Takahashi¹, Tetsuji Shimizu¹, Hisashi Yamada¹ (1.AIST)

[10a-N323-8]

Monte Carlo Simulation of Fast Neutrals impinging on Substrate

○Kazuki Denpoh¹, Masaaki Matsukuma¹ (1.Tokyo Electron Technology Solutions)

[10a-N323-9]

Real-time Analysis of Neutral species spectrum Using Machine Learning (2)

O(M2)Kotaro Takahashi¹, Yusuke Ando¹, Takayoshi Tsutsumi², Kenichi Inoue², Makoto Sekine², Kenji Ishikawa² (1.Nagoya University, 2.Nagoya Univ. Center for Low-temperature Plasma Sciences)

[10a-N323-10]

Energy distribution analysis of laser-induced fluorescence in the deposition region for neutral Ti particles produced by deep oscillation magnetron sputtering

O(M2)Yuki Nakagawa¹, Hiroki Kobayashi¹, Eisuke yokoyama^{1,2}, Nobuo Nishimiya¹, Masaomi Sanekata¹, Masahide Tona³, Hiroaki Yamamoto³, Keizo Tsukamoto³, Kiyokazu Fuke⁴, Keijiro Ohshimo⁵, Fuminori Misaizu⁶ (1.Tokyo Polytech. Univ., 2.Salesian Polytech., 3.Ayabo Corp., 4.Kobe Univ., 5.Hokkaido Univ. of Edu., 6.Tohoku Univ.)

[10a-N323-11]

Effect of Oxygen Addition to Inductively Coupled Nitrogen/Water Vapor Plasma for Ammonia Synthesis

O(D)Kyohei Kita¹, Yoshinobu Inagaki¹, Koichi Sasaki¹ (1.Hokkaido Univ.)

矩形振幅変調放電手法のプラズマ制御の検討：**シミュレーションと実験****Investigation of Plasma Control Using Rectangular Amplitude-Modulated Discharges:
Simulations and Experiments****九大シス情¹, ○鎌滝晋礼¹, (M2)佐藤優志¹, (M1) 黒崎陽晴¹, (B4)政本元¹,****山下大輔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 ○K. Kamataki¹, Y. Sato¹, Y. Kurosaki¹, T. Masamoto¹,****D. Yamashita¹, T. Okumura¹, N. Itagaki¹, K. Koga¹, M. Shiratani¹****E-mail: kamataki@ed.kyushu-u.ac.jp**

近年、AI や IoT の急速な普及を背景に半導体デバイスの高機能化が進み、それに伴い三次元構造や高アスペクト比構造の形成が不可欠となっている。これに対応するため、反応性イオンエッチング (RIE) やプラズマ CVD (PECVD) などのプラズマプロセスにおいては、プロセス性能を支配する電子密度、電子温度、ラジカル密度といったプラズマパラメータの精密な制御が強く求められている。しかし、低温プラズマプロセスにおいて電子密度と電子温度を独立して制御する技術は、限られている。従来、パルス時間変調 (PTM) プラズマのように放電の ON/OFF を切り替える手法により、電子温度の一時的な上昇は可能であるが、OFF 期間中にシースが崩壊し、電子の加熱が失われて電子温度・電子密度ともに急激に低下するという問題があった。本研究では、このような課題を克服する手法として、電極に印加する高周波電圧の振幅を矩形波状に時間変化[1]させる矩形型振幅変調 (Rectangular Amplitude-Modulated: Rect-AM) 放電に着目し、その電子加熱特性を 1D3V PIC-MCC (Particle-In-Cell/Monte Carlo Collision) シミュレーション[2]と光学発光分光 (OES) [3]によって評価した。

Rect-AM 放電では、低電圧位相 (VL) においても一定のシース構造が維持されるため、電子密度の急激な減少を抑えつつ、電圧が高電圧位相 (VH) に切り替わった直後に電子温度が迅速に上昇する特性がある。実際、変調周波数 100 kHz の条件では、VH に遷移してから約 10 μ s 以内にバルク領域の電子温度が約 1.8 倍に上昇することがシミュレーションにより確認された。このように、電子密度と電子温度の応答時間の差を利用することで、変調周波数を調整することにより電子温度をある程度独立して制御可能であることが示された。また、OES 測定では、Ar 発光線 (750.4 nm および 425.9 nm) の強度比を用いて電子温度の変化を定量的に評価し、シミュレーションによる電子エネルギー分布関数 (EEDF) との整合性を確認した。特に、50~100 kHz の変調周波数範囲において、高エネルギー電子の出現率および発光強度比にピークが確認され、加熱効果の最適条件が存在することを示唆している。詳細は講演にて説明する。本研究は JSPS 科研費 (JP23K03368、JP24H00205) の支援を受けて実施された。

[1] K. Kamataki, et al., Applied physics express, 4, 10, 105001 (2011). [2] I. Nagao et al., MRS Advances, 7, 911 (2022). [3] M. Otaka, et al., Japanese Journal of Applied Physics, 63, 7, 076001 (2024).

補助電極による均一なプラズマの生成

Generation of uniform plasma by an auxiliary electrode

名城大理工¹, [○](M2)鈴木 雄大¹, アブラハ ペトロス¹

Meijo Univ.¹, [○]Yudai Suzuki¹, Abraha Petros¹

E-mail: petros@meijo-u.ac.jp

1. 背景

プラズマ表面処理は、他の表面処理と比べて処理温度が低く、複雑形状にも対応できるなどの特長を持ち、工具や金型の長寿命化や耐摩耗性の向上などに広く利用されている。プラズマ表面処理では、プラズマの密度が表面硬度や表面粗さなどの処理結果に大きく影響を与えるため、処理領域内でプラズマ密度が均一なプラズマの生成が求められている。従来の研究では、磁場コイルを備えた二周波 ICP¹⁾や、内部アンテナ型 ICP のアンテナ形状の工夫²⁾など、プラズマの生成段階における取り組みについて報告されている。これらの取り組みは均一性の向上に対し一定の効果を上げている。本研究では、正の電圧を印加した補助電極を用いて、生成後のプラズマを均一化することにより、従来よりも比較的簡便に均一なプラズマを生成する方法を試みた。

2. 実験方法

実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。チャンバーは、内径 550 mm、長さ 500 mm である。補助電極は、(1)円筒形状、(2)円盤形状、(3)円筒&円盤形状の 3 種類を使用した。均一性の評価のために、チャンバー内の 12 点でラングミュアプローブによるプラズマパラメータの測定を行った。

3. 実験結果

Fig. 2 に直径 350 mm の円筒&円盤形状の補助電極を使用した際の電子密度分布を示す。(a)は補助電極を使用していないとき、(b)は補助電極に +30 V の電圧を印加したときの分布である。補助電極を使用することで、半径方向、軸方向ともに電子密度分布の均一性を向上できることを確認した。

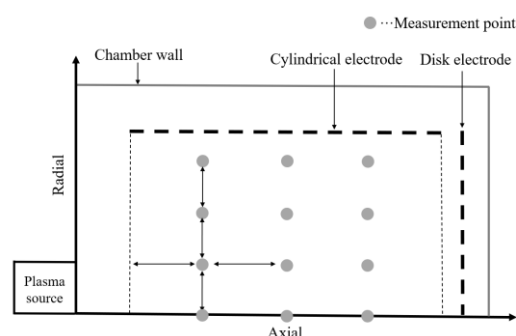
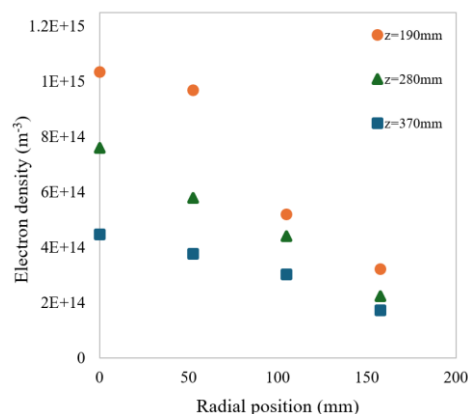
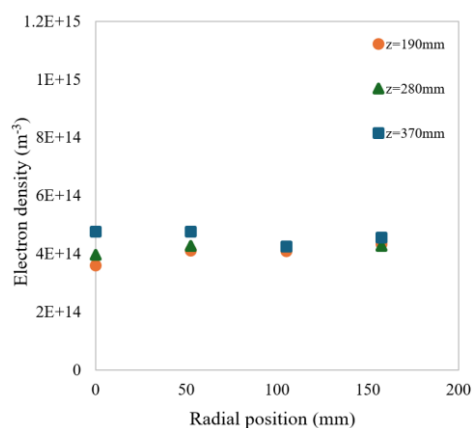


Fig. 1. Experimental apparatus



(a) Without auxiliary electrodes



(b) With auxiliary electrodes(+30 V)

Fig. 2. Electron density distribution

[1]Y.Zhao, Phys.Plasmas (2025)

[2]Y.Setsuhara, Surface and coating tech(2001)

プラズマ中の浮遊微粒子の挙動制御に関する研究

Research on the control of the behavior of levitating microparticles in plasma

摂南大理工¹ JAEA², °王天翔¹, 廣大輔¹, 井上雅彦¹, 田口俊弘², 小田靖久¹, 朴商云¹

Setsunan Univ.¹, Japan Atomic Energy Agency²,

°T.X. Wang¹, D. Hiro¹, M. Inoue¹, T. Taguchi², Y. Oda¹, S.W. Park¹

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

当研究室では、蛍光球形微粒子をシース電界の探針として用いる手法でシース内電界分布の可視化と計測の研究を行っている。この方法では、プラズマ中に浮遊する粒子のサイズが分かれば微粒子が浮遊している位置での局所的な電界を推定することができる。しかしプラズマに投入する粒子のサイズにばらつきがあるため、浮遊している微粒子をその位置から直接回収してサイズを測定し、サイズと浮遊位置との関係を調べたい。当研究室ではこれまでテフロンチューブを用いた微粒子回収に成功しており¹、これを参考にして放電電極と接地電極以外に第三電極（チューブ）をシース領域に挿入し、シース内の電界分布を意図的に変化させることで微粒子の挙動を制御して回収することを目指す。しかし、第三電極の帯電性や挿入深さにより微粒子挙動が複雑に変化する。またチューブ内に回収された粒子の挙動は見えないため、チューブに代えて厚さ 1 mm のステンレス板を用いて 2 次元的な管状構造電極を作製し、電極の電位及び位置に応じた微粒子の挙動を観察し、粒子コードシミュレーションと比較することで二次元チューブ電極周辺および内部の電界分布の変化とそれによる微粒子駆動のメカニズムを探る。真空チャンバー内の電極構造とステンレス板の配置を Figure1 に示す。Figure2 に示すようにシース内に公称粒径 $40\mu\text{m}$ の蛍光微粒子（緑色発光）を浮遊させた状態で第三電極を挿入すると、微粒子が左に吸い込まれる状態から右に押し出されるように変わった。

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.

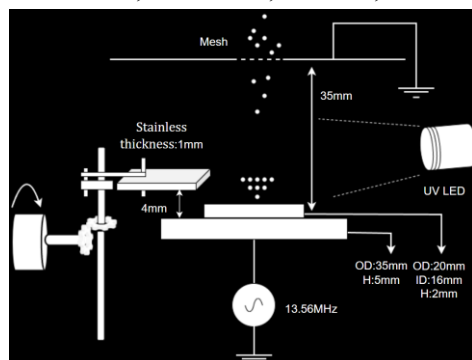


Figure 1 真空チャンバー内部電極構造

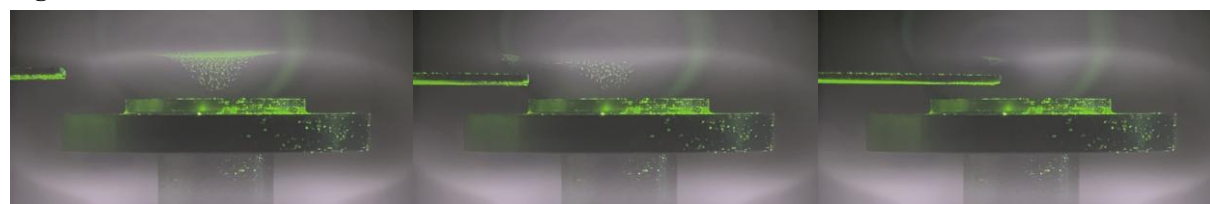


Figure 2 接地状態のステンレス板の水平挿入により発生した粒子挙動 60Pa, 13.56MHz, 6W

トモグラフィー発光分光法による減圧酸素 ICP の空間分解計測

Spatially resolved measurements of reduced-pressure oxygen ICP by tomographic emission spectroscopy

科学大工学院¹, アルバック², 科学大研究院³ 何文涛¹, 清田 哲司², 土居 謙太², 中尾 裕利²
小関 智光², 内記 一宏¹, Kangbai Li¹, 大見 俊一郎¹, ○赤塚 洋^{3,1}

Sch. Eng. Sci. Tokyo¹, ULVAC², IIR Sci. Tokyo³, Wentao He¹, Tetsuji Kiyota², Kenta Doi²,
Hirotoshi Nakao², Tomomitsu Ozeki², Kazuhiro Naiki¹, Kangbai Li¹, Shun-ichiro Ohmi¹,
○Hiroshi Akatsuka^{3,1}

E-mail: hakatsuk@zc.iir.isct.ac.jp

[はじめに] 減圧酸素 ICP プラズマに対し、トモグラフィー発光分光計測とアクチノメトリー計測を併用し、酸素原子基底・励起状態密度を空間分解して求め、更に酸素原子衝突輻射 (CR) モデルを適用することにより、空間分解を施した形で、電子温度 T_e ・密度 N_e 、酸素分子解離度を計測したので報告する。

[実験] 図 1 の ICP 装置 (アリオス製、内寸 $177.5^\phi \times 211.8^H$ mm (最大部)、発振周波数 13.56 MHz、ステージ外径 291 mm、全圧 $p = 1 - 10$ Pa) で [1]、酸素プラズマを生成し、トモグラフィー計測を実施した。アクチノメータ Ar 分圧は $\sim 10\%$ 、RF 電力 400 – 800 W とした。

[データ処理理論～衝突輻射モデルとアクチノメトリー] 文献 [2] と同一のトモグラフィー法で空間分解した分光放射輝度の値を導出し、酸素原子励起状態 $3p^5P$ および $3p^3P$ の数密度 (それぞれ N_6, N_7 と称す) を 777.34 nm および 844.65 nm の発光線強度から求め、一方アクチノメトリー信号として、Ar 励起状態 $4p[5/2]_3$ の数密度を 811.5 nm の線強度から導出した。

次に、酸素原子励起状態 CR モデルを適用し、 N_6, N_7 を誤差最小として与える T_e, N_e を最適化計算により導出するが [3]、このとき酸素原子基

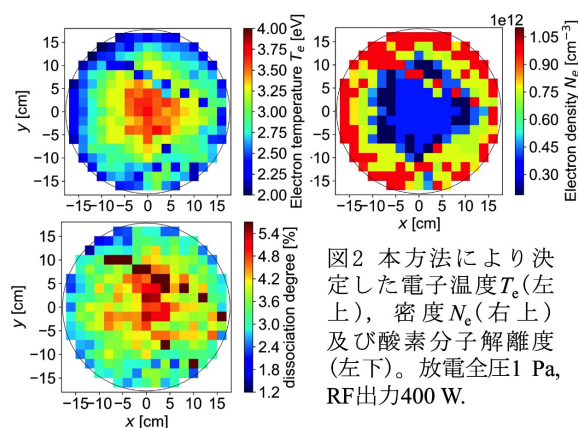


図2 本方法により決定した電子温度 T_e (左上)、密度 N_e (右上) 及び酸素分子解離度 (左下)。放電全圧 1 Pa, RF出力 400 W.

底状態密度 N_1 を仮定せねばならない。この初期仮定値を $N_1^{(0)}$ として $T_e^{(1)}, N_e^{(1)}$ を求める。これら $T_e^{(1)}, N_e^{(1)}$ を入力値として、アクチノメトリー信号から酸素原子基底状態密度 $N_1^{(1)}$ を計算し直すことができる。こうして逐次計算を繰り返す、収束値が得られるまで $T_e^{(k)}, N_e^{(k)}$ 、および $N_1^{(k)} \approx N_0$ を計算した。通常 $k \approx 30$ 程度で満足な解が得られた。逐次計算でセルフコンシステントな解を求めた点が本報の新規性である。

[結果及び考察] 放電条件として、全圧 1 Pa, RF 400 W, O_2 , Ar 流量それぞれ 18, 2 sccm の場合に対し、本方法で求めた T_e, N_e 、及び酸素分子解離度を図 2 に示す。電子温度・密度、解離度とも、妥当な値が得られたと考えられる。 T_e と解離度は中心部で高く、 N_e は中心部で低い値が算出された。中心部は負電荷として O^- イオンが存在することが一因と考えられる。今後、種々の条件での妥当性確認と、量産機の様計測窓に限られる際の展開が課題である。

[1] 山下 他、第 85 回応物秋季、20a-A32-5 (2024).

[2] Y. Yamashita, *et al.* J. Vac. Sci. Technol. A **42**, 023003 (2024).

[3] H. Akatsuka *et al.* DPS2024, P-24 (2024).

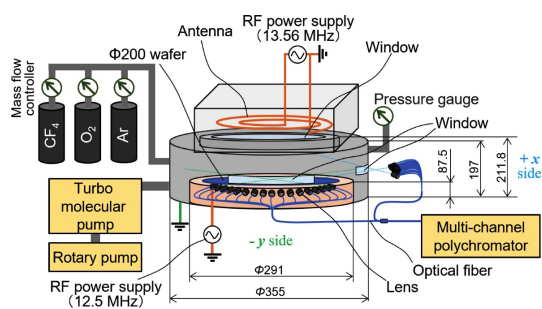


図 1: 実験装置概略図 [1].

低気圧アルゴンプラズマの空間平均分光計測と 局所電子温度・密度との関係

Spatially averaged spectroscopic measurements of low-pressure argon plasmas and their relationship to local electron temperature and density

東京科学大¹, アルバック² 福本 晃己¹, 土居 謙太², 清田 哲司², 山下 雄也¹,
菊地 航行¹, 根津 篤¹, 赤塚 洋¹
Sci. Tokyo¹, ULVAC², ○Koki Fukumoto¹, Kenta Doi², Tetsuji Kiyota², Yuya Yamashita¹,
Wataru Kikuchi¹, Atsushi Nezu¹, and Hiroshi Akatsuka¹
E-mail: fukumoto.k.b33b@m.isct.ac.jp

1.はじめに

プラズマは材料加工・プラズマエッチングなど多分野で応用されており、その診断技術は産業応用に不可欠である。特に電子温度と密度は非平衡プラズマの性質を左右する重要なパラメータであり、正確な計測が求められる[1]。本研究では、低気圧アルゴンプラズマに対してトモグラフィ解析を用いて空間分解計測を行い、視線平均分光法との比較により診断手法の妥当性を検討した。

2.衝突輻射モデルおよび診断の原理

Vlček によるモデルを基に、電子・原子衝突、輻射、再結合など 65 準位にわたる原子過程を考慮し、準定常近似の下で励起準位数密度を記述するレート方程式を構築した。本モデルにより、発光強度から電子温度・密度を定量的に推定することが可能となる[2]。

3.実験方法

実験では、13.56 MHz の高周波電力によってプラズマを生成し、チャンバー上面および側面に配置した 18 本のファイバーを用いて複数視線からの発光強度を取得した。感度較正には標準光源と拡散反射板を用い、測定誤差を低減した。得られたデータは、代数的再構成法 (ART) [2]に基づくトモグラフィ解析により分光放出係数へと変換し、空間分解された発光分布を算出した。また、線スペクトルの同定には波長差に基づく自動識別

アルゴリズムを導入し、信頼性の高い励起状態数密度の抽出を実現した。これらの手法により、視線方向ごとの電子温度・密度を診断可能とするデータ処理環境を構築した。

4.実験結果と考察

実験では、複数条件下 (圧力 0.5~10 Pa、電力 300~800 W) において空間的に分解したデータを取得し、視線方向の平均値との一致性を評価した。その電子温度に関する測定結果を図 1 に示す。チャンバー中央では両手法の値が近く、一方で端部では視線平均法が過大評価する傾向が見られた。また、電子密度においては、トモグラフィ法により求めた局所値の方が常に高い値を示し、空間非一様性の影響が明確に現れた。座標や条件を変えても同様の傾向が再現され、視線平均法の適用範囲と限界が示された。

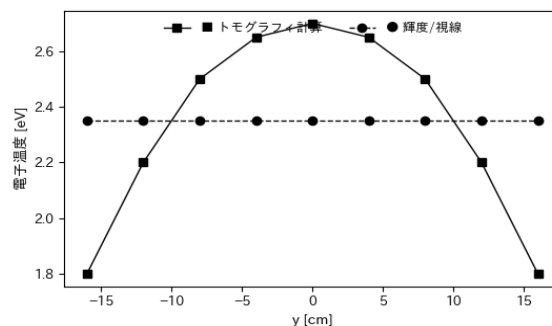


図 1 電子温度の比較(圧力 0.5 Pa,有効電力 300W,z=0)[1]
Y. Okamoto, J. Vac. Soc. Jpn. 59, (2016) 161.

[2] Y. Yamashita *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A 42, 023003 (2024).

衝突輻射モデルを用いたアルゴン発光分光からの 電子エネルギー分布関数の予測

Prediction of the Electron Energy Distribution Function from Argon Optical Emission Spectra

Using a Collisional-Radiative Model

三枝 丈一郎¹, Simon Chouteau¹, Fatima Jenina Arellano¹, Márton Gyulai^{2,3},

Zoltán Donkó^{1,2}, Peter Hartmann²,

Tsanko Vaskov Tsankov⁴, Uwe Czarnetzki⁴, 浜口 智志¹

Osaka Univ.¹, Wigner Research Centre for Physics², Eötvös Loránd Univ.³,

Institute for Plasma and Atomic Physics, Ruhr Univ. Bochum⁴

E-mail: j.mieda@mapse.eng.osaka-u.ac.jp

[背景]

生成 AI 向け半導体や、車載半導体の需要増加により、半導体市場は 2030 年には 1 兆ドル規模に到達すると予測されている。それに伴い、半導体の製造プロセスでは、2nm プロセスといったさらなる微細化や、アドバンスドパッケージによるチップの高密度化など、日々技術革新が進められている。なかでも、エッチングや CVD などのプラズマプロセスにおいては、プラズマの診断・制御を効率化することで、歩留まりの向上が望まれている。

電子は、プラズマ中で特に重要な粒子である。一般的に、電子密度 N_e や電子エネルギー分布関数 (EEDF) $f_e(\epsilon)$ はプローブ法により計測される。しかし、プローブ法は測定に一定の時間を要し、かつプラズマに侵襲的であるため、リアルタイムかつ高精度な計測を行うことは難しい。このような背景から、プローブ法に代わる計測方法として、プラズマの発光分光を用いた非侵襲的な方法が提案されている。

[計算法]

プラズマの発光分光を用いて電子密度や EEDF を計測する方法を Fig.1 に示す。

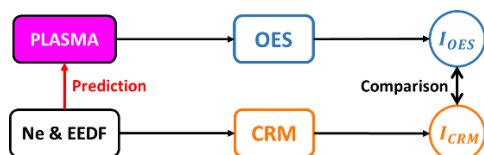


Fig.1 A conceptual diagram for the prediction of electron density and EEDF using plasma optical emission spectroscopy.

発光分光分析 (OES) では、プラズマからの発光を、分光器を用いて計測する。プラズマ中では、決まったエネルギーを持つ励起粒子がより低いエネルギー状態に遷移する際に発光が生じるため、OES での計測結果は、特定の波長にピークが生じる。

衝突輻射モデル (CRM) では、各励起粒子について、電子衝突による励起などの生成過程と、自然放出などの消滅過程を考慮した保存則を解くことで各励起粒子の密度を計算することができる。このとき、電子との相互作用を計算するために電子密度と

EEDF をモデルに入力する必要がある。また、状態 i から状態 j への自然放出により生じる放射強度 $I_{i \rightarrow j}$ は(1)式で表される。

$$I_{i \rightarrow j} = n_i A_{i \rightarrow j} \quad (1)$$

ここで $A_{i \rightarrow j}$ はアインシュタイン係数、 n_i は状態 i の密度である。

Fig.1 のように、OES で計測した放射強度 I_{OES} と CRM で計算した放射強度 I_{CRM} が一致していれば、CRM に入力した電子密度と EEDF は、実験を行ったプラズマの物理量と一致していると考えられる。このようにして、プラズマの発光分光から電子密度と EEDF を予測することができる。

この方法は、 I_{OES} と I_{CRM} の誤差を最小化する最適化問題とみなすことができる。本研究では、ベイズの定理に基づき、(2)式で定義される事後分布を推定するとともに、対数尤度関数を最大化することを目指す。

$$P(\theta|D, M) = \frac{P(D|\theta, M)P(\theta|M)}{P(D|M)} \equiv \frac{L(\theta)\pi(\theta)}{Z} \quad (2)$$

ここで、 θ は推定したいパラメータの集合であり、本研究においては $\theta = \{N_e, f_e(\epsilon)\}$ である。 M はモデル、 D は観測データを意味する。 $L(\theta)$ は対数尤度関数、 $\pi(\theta)$ は事前分布、 Z は evidence と呼ばれる正規化定数である。

最終的に予測される電子密度 N_e^* と EEDF $f_e(\epsilon)^*$ は対数尤度関数を最大化する θ として、(3)式で表される。

$$N_e^*, f_e(\epsilon)^* = \underset{\theta = \{N_e, f_e(\epsilon)\}}{\operatorname{argmax}} L(\theta) \quad (3)$$

[結果]

本研究では、アルゴンプラズマに対して、先行研究で行われた実験結果を用いて電子密度と EEDF を予測した。

その結果、系の圧力が 20Pa 以上であれば、本手法を用いて電子密度や EEDF を良好に予測できることが明らかとなった。一方で、圧力が 20Pa 以下の場合は、これらのパラメータの予測が困難であった。その原因として CRM 内でプラズマ中の励起粒子の空間分布を考慮できていないことが挙げられ、これにより本手法の適用限界を示すことができた。

プラズマ援用有機金属化学気相成長装置で生成した窒素プラズマの N₂ second positive system による回転温度・振動温度診断

Rotational and vibrational temperatures diagnostics determined on N₂ second positive system in nitrogen plasma generated by plasma-enhanced metal-organic chemical vapor deposition system

産総研¹ ○山下 雄也¹, 高橋 言緒¹, 清水 鉄司¹, 山田 永¹

AIST¹, °Yuya Yamashita¹, Tokio Takahashi¹, Tetsuji Shimizu¹, Hisashi Yamada¹

E-mail: yuya.yamashita@aist.go.jp

1. 背景と目的

窒化物半導体結晶成膜では、低温成長と原料利用効率向上が要請されている。かかる課題を解決すべく、当所では準大気圧プラズマ援用有機金属化学気相成長法(PE-MOCVD)[1]を開発した。同法の最適化・制御高度化のため、プラズマパラメータ診断および有機金属ガス混合プラズマの反応過程解明が必要不可欠である。

本研究は、PE-MOCVD 装置における気相中の現象解明の萌芽的検討を目的とする。今般、同装置において生成した窒素プラズマを対象として、発光分光計測により回転温度 T_{rot} および振動温度 T_{vib} を診断し、視線位置 z および全圧 p 依存性を明らかにしたので報告する。

2. 実験

本研究では、準大気圧 PE-MOCVD 装置[1]により生成した窒素プラズマを観測した。マイクロストリップラインにより生成したマイクロ波(2.45GHz)窒素プラズマジェット(1.5slm 一定)、シャワーヘッドから窒素ガスをチャンバ上方から供給した。さらに別系統で窒素ガスを供給した。窒素ガスは全圧に応じ流量調整した。全圧 $p=2, 8\text{kPa}$, 有効高周波電力 142-144W とした。発光分光計測には、検出器一体型ポリクロメータ(Ocean Insight 製 HR-6XR300-5)に光ファイバおよびコリメータレンズを接続した測光系を用いた。同測光系には分光放射輝度校正を施した。PE-MOCVD 装置のチャンバ窓面大気側にレンズを設置し、窓中心を原点とし鉛直上向きを正とする z 軸方向に視線位置 z を走査し、分光放射輝度の z 依存性を取得した。

3. 解析

取得した分光放射輝度に対して、 T_{rot} および T_{vib} を未知パラメータとし、波長 300-450nm において N₂ second positive system (2nd pos., $\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$) をスペクトルフィッティングした。窓関数には、Pseudo Voigt (半値全幅 0.75nm) を仮定

した。なお、分光定数データベースには[2-4]を用い、フィッティングには[5]を用いた。

4. 結果と考察

発光スペクトルとして N₂ 2nd pos. および N₂ first positive system ($\text{B}^3\Pi_g \rightarrow \text{A}^3\Sigma_u^+$) が顕著[1]に観測された。それら遷移の分光放射輝度はおおむね z 下流ほど減少する傾向にあった。

図 1 に $p=2\text{kPa}$ における T_{rot} および T_{vib} の z 依存性を示す。おおむね z 軸下流ほど離れるほど T_{rot} および T_{vib} が低下することが明らかとなった。低压非平衡弱電離プラズマでは T_{rot} とガス温度が平衡することが報告されており[6]、本装置も z 軸下流ほどガス温度が低温である可能性が考えられる。なお、 $p=8\text{kPa}$, $z=5\text{mm}$ においては、 $T_{\text{rot}}=677\text{K}$, $T_{\text{vib}}=6709\text{K}$ であった。

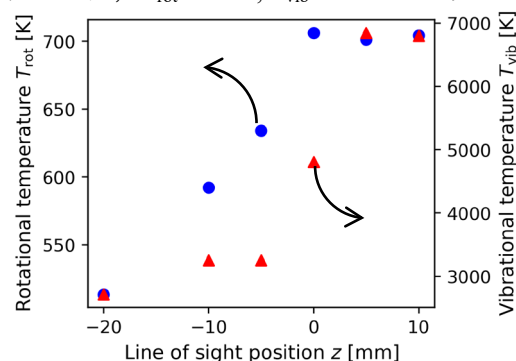


Fig.1 Positional dependence of rotational and vibrational temperature determined by N₂ 2nd pos.

謝辞 本研究に用いた測光系は、JSPS 科研費 JP23KJ0884 の助成を受けた。

参考文献

- [1] H. Sakakita, et al., *Appl. Mater. Today*, **27**, 101489 (2022).
- [2] H. Nassar et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **37**, 1904-1916 (2004).
- [3] C. O. Laux et al., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **48**, 9-24 (1992).
- [4] G. Faure et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **31**, 1212-1218 (1998).
- [5] H. Julian, OES-toolbox: v0.3.2, (2024) <https://doi.org/10.5281/zenodo.13986865>.
- [6] T. Sakatmoto et al., *J. Appl. Phys.*, **101**, 023307 (2007).

基板に入射する高速中性粒子のモンテカルロシミュレーション

Monte Carlo Simulation of Fast Neutrals impinging on Substrate

東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ(株)¹ [○]伝宝 一樹¹, 松隈 正明¹

Tokyo Electron Technology Solutions Ltd.¹, [○]Kazuki Denpoh¹, Masaaki Matsukuma¹

E-mail: kazuki.denpoh@tel.com

現在の半導体製造等のプロセスにおいて、基板に入射する高エネルギー粒子として考慮されるのは主に電子とイオンである。シース中で加速されるイオンとの運動量交換や電荷交換等の衝突により高速中性粒子が生成されることは知られていたが[1], その影響は無視されてきた。しかしながら、最近、高速中性粒子の入射角度分布が計測可能となり[2], プロセスへの影響を理解する必要性が再燃している。本研究では、希ガスに限定されていた単周波/二周波印加シースモデル[3]を拡張し、イオン-分子間反応衝突モデル DNT+DM[4]で生成されたイオン衝突断面積を入力とすることで、混合ガスプラズマ中における種々の高速中性粒子の入射フラックス、エネルギー・角度分布、シース中の反応レート等の解析を可能とした。

Figure 1 に GEC reference cell (GECRC)中の Ar capacitively coupled plasma (CCP)[5]への適用例を示す。Ar 圧力は 0.1 Torr, 印加する rf (13.56 MHz)正弦波の電圧振幅(peak-to-peak)は 300 V, 生じる自己バイアスは-110 Vである。凡例中, Ar⁺は Ar イオンを, また, Ar は 1 eV 以上のエネルギーを有する高速 Ar を表す。高速 Ar のエネルギー分布関数(energy distribution function; EDF)および角度分布(angular distribution function; ADF)には, Ar⁺に対する入射フラックス比を乗じている。高速 Ar のフラックスは Ar⁺フラックスの 6.39 倍にも上り, 今回の条件下においては, 基板への入射エネルギー・角度に対する高速 Ar の影響が, Ar⁺以上に重大である。同様に, 本シミュレータは, 名古屋大学のグループによる Ar CCP 中の Ar⁺および高速 Ar の ADF 計測結果[2]も再現する。講演では, 成膜プロセスに用いられる Ar/H₂ 混合ガスプラズマへの適用事例も併せて紹介する。

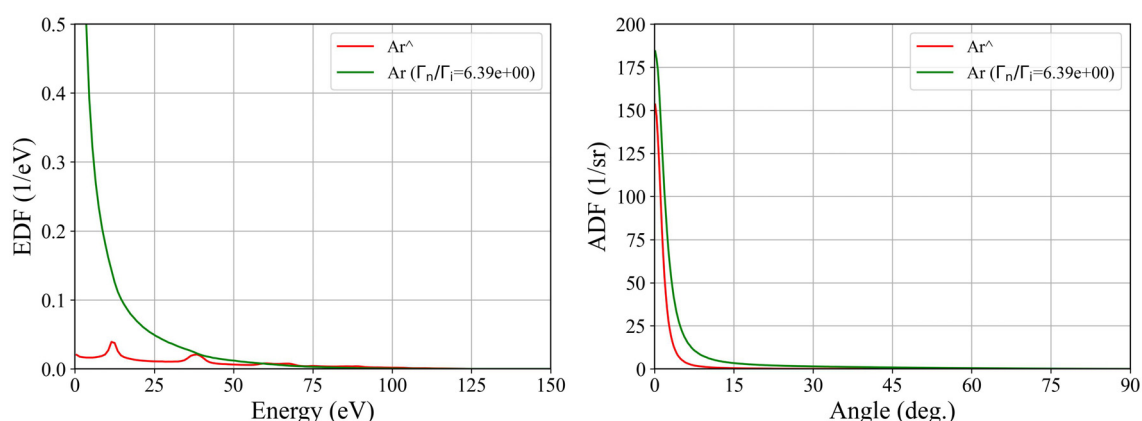


Fig. 1. Energy and angular distribution functions of Ar⁺ and fast Ar in an Ar CCP in GECRC.

[1] T. Ito and M. A. Cappelli, J. Appl. Phys. **106**, 023305 (2009). [2] K. Ichikawa *et al.*, Appl. Phys. Express **14**, 126001 (2021). [3] K. Denpoh *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 5533 (2004). [4] K. Denpoh *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **42**, 053002 (2024). [5] K. Denpoh *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **64**, 04SP65 (2025).

機械学習を活用した中性種スペクトルのリアルタイム解析 (2)

Real-time Analysis of Neutral species spectrum Using Machine Learning (2)

名大院工¹, 名大低温プラズマ科学研究センター²

○(M1)高橋 康太郎¹, (D)安藤 悠介¹, 堤 隆嘉², 井上 健一², 関根 誠², 石川 健治².

Nagoya University¹, Nagoya Univ. Center for Low-temperature Plasma Sciences².

°Kotaro Takahashi¹, Yusuke Ando¹, Takayoshi Tsutsumi², Kenichi Inoue²,

Makoto Sekine² and Kenji Ishikawa²

E-mail: Takahashi.koaro.i7@s.mail.nagoya-u.ac.jp

プラズマ中の中性種ラジカルは、エッチングや膜生成などのプラズマプロセスにおいて結果に大きな影響を及ぼす要素である。しかし、その計測には四重極質量分析計(QMS)などでマススペクトルを取得する必要がある、プラズマに影響を与えずにリアルタイムで評価することは困難である。そこで、比較的容易に非侵襲でリアルタイム測定が可能な発光スペクトルから中性種ラジカルを解析する手法を構築することで、中性種ラジカルをリアルタイムで測定することを目指す。我々はこれまでに、特定の粒子種の発光スペクトル強度を説明変数とし、機械学習モデルであるランダムフォレスト回帰モデルを用いて中性種スペクトル強度予測を行うことにより、CH₃を示す質量電荷比 15 において高い精度での予測が可能となることを見出した。今回、ランダムフォレスト回帰モデルに使用する説明変数の選択を PLS（部分最小二乗）回帰を用いて行う機械学習モデルを構築したため、報告する。

ラジカル注入型プラズマ励起化学気相成長(RI-PECVD)装置を使用し、H₂ / CH₄ / C₃H₆ / Ar プラズマを用いて a-C 膜の堆積を行い、QMS を使用して中性種スペクトル強度を測定し、発光分光器(OES)を用いて発光スペクトルを測定した。D 最適化法に基づいて偏りが生じないよう 120 通りの成膜条件でデータを測定することでデータセットを形成した。データセットを使用し、質量電荷比における中性種スペクトルを予測する PLS 回帰とランダムフォレスト回帰とを組み合わせた機械学習モデルを構築した。PLS 回帰を用いて、多数の波長情報から予測対象となる質量電荷比の予測に有効な潜在変数を抽出し、これを新たな説明変数として用いた。波長ごとの予測に対する VIP 値（寄与度）を Fig.1 において示す。430nm (CH)、480nm(C β)、650nm(Ar) 付近の発光における寄与度が高い説明変数が生成された。生成された説明変数を用いてランダムフォレスト回帰を行った結果、特定の波長を説明変数として使用するよりも予測精度が向上した。発表において、どのような情報を示すスペクトルが予測に対して影響を及ぼすかについて考察する。

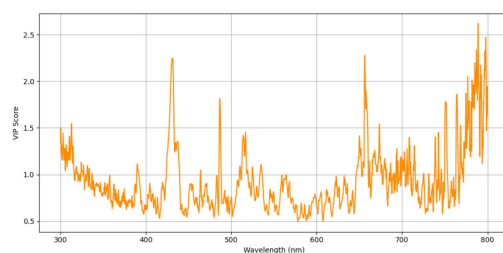


Fig. 1 Contribution of each wavelength to the prediction (VIP score)

[1] J. Kurokawa *et al.*, Vacuum, **205**, 111351 (2022).

深振動マグネトロンスパッタリングで生成する中性 Ti 粒子の レーザー誘起蛍光を用いた成膜領域におけるエネルギー分布解析

Energy distribution analysis of laser-induced fluorescence in the deposition region for
neutral Ti particles produced by deep oscillation magnetron sputtering

東京工芸大工¹, サレジオ高専², (株)アヤボ³, 神戸大⁴, 北海道教育大⁵, 東北大院理⁶,

○中川 悠幹¹, 小林 宏輝¹, 横山 英佐^{1,2}, 西宮 信夫¹, 實方 真臣¹,

戸名 正英³, 山本 宏晃³, 塚本 恵三³, 富宅 喜代一⁴, 大下 慶次郎⁵, 美齊津 文典⁶

Tokyo Polytech. Univ.¹, Salesian Polytech.², Ayabo Corp.³, Kobe Univ.⁴, Hokkaido Univ. of Edu.⁵,

Tohoku Univ.⁶, ○Y. Nakagawa¹, H. Kobayashi¹, E. Yokoyama², N. Nishimiya¹, M. Sanekata¹,

M. Tona³, H. Yamamoto³, K. Tsukamoto³, K. Fuke⁴, K. Ohshimo⁵, and F. Misaizu⁶

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

1. 序論 高出力パルス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。本研究では、深振動マグネトロンスパッタリング(DOMS)¹⁾の成膜領域における基底状態の非発光性中性粒子に対するレーザー誘起蛍光(LIF)を観測し、LIF の時間発展計測に基づくエネルギー分布解析を行った。さらに今回、成膜領域に到達する準安定状態の非発光性中性粒子においてエネルギー分布解析を行った。

2. 実験 変調パルス電源(AXIA, Zpulser)を用い、On 時間 10 μ s、Off 時間 150 μ s、マイクロパルス 14 本からなる DOMS 制御パルスを設定し、Ti ターゲットに対して投入電圧 350V、Ar 雰囲気下 (0.36 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 時間発展計測は、対象となる Ti 原子線からの LIF をモニターしながら、DAQ ボード(NI, USB-6221)とデジタル遅延パルス発生器(SRS, DG535)を用い、プログラム制御されたレーザー入射時間を 0.1 μ s 間隔で掃引することで行った。

3. 結果と考察 波長 372.457 nm($3d^2 4s^2 \rightarrow 3d^3 4p$)の Ti 原子線²⁾における LIF スペクトルを観測した。また時間発展計測では、各放電パルスにおいて LIF が長くテールを引く様子が観測された。これらのテールは、DOMS の各パルス放電で生成された中性 Ti 粒子の成膜領域における粒子輸送の速度分布に起因するものと考えられる。各放電パルスの電流開始時間を時間 0 としたときに得られる中性 Ti 粒子の飛行時間から粒子速度を割り出すことで、速度分布およびエネルギー分布を得た。得られた分布は Shifted Maxwellian 分布³⁾で最適化される。Fig. 1 に放電パルスの 9 本目におけるエネルギー分布に対して最適化された結果を示す。Shifted Maxwellian 分布解析からシフトエネルギー 0.85 eV、温度 6900 K と見積もられる。これらの解析から各放電パルスにおける中性 Ti 粒子の成膜領域における温度推移を見積もることができる。他の放電パルスの温度推移については現在検討中なので、講演時に議論する予定である。

参考文献 1) M. Sanekata *et al.*, J. Appl. Phys., **131**, 243301, (2022). 2) A. Kramida *et al.*, NIST Atomic Spectra Database, 3) R. Hippler *et al.*, J. Appl. Phys., **125**, 013301 (2019).

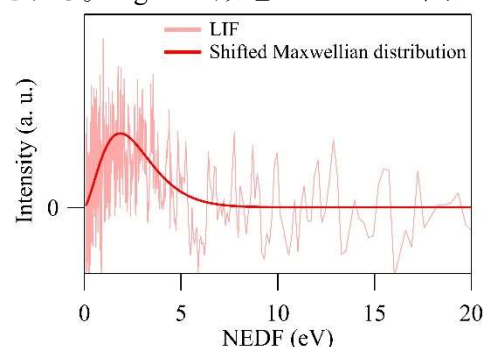


Fig. 1 Neutral energy distribution function and Shifted Maxwellian distribution Fitting.

アンモニア合成のための窒素/水蒸気誘導結合プラズマへの酸素添加の影響

Effect of Oxygen Addition to Inductively Coupled Nitrogen/Water Vapor Plasma for Ammonia Synthesis

北大工 〇(D1)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】

アンモニアはカーボンフリーなエネルギー源として近年ますます注目を集めている。アンモニアの主な製造方法であるハーバーボッシュ法は窒素と水素を原料としているが、水素の原料として天然ガスを用いた場合、その生成過程で二酸化炭素を排出するため、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。一方で、水の電気分解により得られたグリーン水素をアンモニアの原料に用いた場合、今度はその製造コストが問題となる。

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。これまでの研究では、窒素/水蒸気プラズマにおけるアンモニアの生成レートは窒素/水素プラズマにおける生成レートよりも低いことが分かっており、N、H、及び OH の密度をレーザー誘起蛍光法により測定した結果から、 $N+OH \rightarrow NO+H$ という反応によりアンモニアの原料となる N の密度が減少することが問題であると考察された。そこで、 $O+OH \rightarrow O_2+H$ という反応のレート係数が大きい (500K において $2.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ であり、 $N+OH \rightarrow NO+H$ のレート係数は $3.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$) ことに着目し、窒素/水蒸気プラズマに酸素を添加することで生成レートの向上を試みた。

【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、250W の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、水蒸気及び酸素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、水蒸気分圧を 10mTorr とし、酸素の分圧を 0-7mTorr の範囲で変化させて実験を行った。特別な触媒は用いず、ステンレス製真空容器の表面が触媒として働く条件で実験を行った。アンモニアの生成レートは QMS を用いて測定し、原子状窒素の密度を測定するために 2 光子吸収レーザー誘起蛍光法 (TALIF) を行なった。

【実験結果と考察】

図 1 は窒素分圧 15mTorr、水蒸気分圧 10mTorr の条件において酸素分圧を 0-7mTorr まで変化させたときのアンモニアの生成レートを示している。酸素分圧を増加させるほどアンモニアの生成レートは低下し、酸素分圧を 6.7mTorr としたときの生成レートは 0mTorr のときに比べておよそ 4 分の 1 程度となった。酸素を加えることで生ず

る気相反応として、 $N+O_2 \rightarrow NO+O$ という反応が挙げられるが、このレート係数は 500K において $1.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$ と、 $N+OH \rightarrow NO+H$ よりも約 3 桁低い。吸収分光によって測定した OH 密度が 10^{12} cm^{-3} のオーダーであることを考えると、反応の周波数は $N+OH \rightarrow NO+H$ の方が 2 桁程度高いと言える。

しかし、TALIF によって気相中の N 密度を計測した結果は図 2 のようになり、酸素を添加しても N 密度はあまり変化しないことが明らかとなった。図 1、図 2 の結果を総合すると、気相中の N 密度が低下していないにも関わらずアンモニアの生成レートが低下しており、アンモニアの生成レートを律速しているのは気相中の N 密度ではないという可能性が示唆された。現在は H_2O を添加することによるステンレス容器表面の酸化に注目し、TALIF を用いたラジカル寿命測定を行なっている。

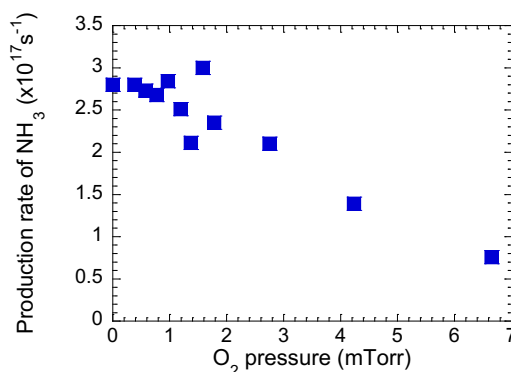


Fig. 1 Production rate of NH_3 in N_2/H_2O plasma with O_2 addition.

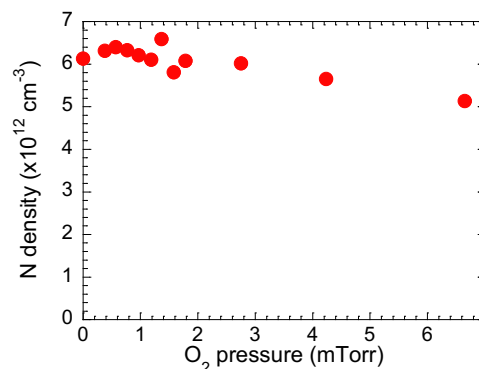


Fig. 2 Density of atomic nitrogen in N_2/H_2O plasma with O_2 addition.

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

[10p-N323-1~13] 8.1 Plasma production and diagnostics

[10p-N323-1]

Gas Discharge by Back-illuminated Nano-thickness Au Film Photoelectric Cathode Using a High-power Density Excimer Lamp

○Ryota Oshio¹, Kantaro Funakoshi¹, Keishiro Kondo¹, Akimitsu Hatta¹ (1.Kochi Univ. Technol.)

[10p-N323-2]

Characteristics of Spontaneously Confined Photoemission-assisted Plasma

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

[10p-N323-3]

Spatio-temporal Distribution of Atomic Oxygen in Pulsed Barrier Discharge in Sub-atmospheric Pressure He/O₂ mixture

○Yusuke Nakagawa¹, Masaya Kobayashi¹, Fumiyoshi Tochikubo¹ (1.Tokyo Metropolitan Univ.)

[10p-N323-4]

Spatiotemporally Resolved Optical Emission Spectroscopy of Pulsed Corona Discharge Using Single Photon Counting

○Ryunosuke Nawata¹, Fumiyoshi Tochikubo¹, Yusuke Nakagawa¹ (1.Tokyo Metropolitan Univ.)

[10p-N323-5]

Numerical Investigation of Dielectric Barrier Discharge Characteristics under Various Conditions in Dry Air

○Fumiyoshi Tochikubo¹, Takuto Nozawa¹, Yusuke Nakagawa¹ (1.Tokyo Metropolitan Univ.)

[10p-N323-6]

Electron density and gas temperature measurements in air streamer discharge using Thomson and Raman scattering: effect of applied voltage

○(DC)Seungwon Mok¹, Kentaro Tomita², Ryo Ono¹ (1.Univ. Tokyo, 2.Hokkaido Univ.)

[10p-N323-7]

High Time-Resolved Electric Field Measurement in Atmospheric Pressure Plasma Using Electric-Field Induced Second Harmonic Generation (E-FISH)

○Ryo Utsumi¹, Shota Sasaki¹, Keisuke Takashima¹, Toshiro Kaneko¹ (1.Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ.)

[10p-N323-8]

Validation of Chemical Kinetic Model Based on Measurement of NO₃ radical in Air Plasma Activated Gas

○Shota Sasaki¹, Shohei Kawano¹, Toshiro Kaneko¹ (1.Tohoku Univ.)

[10p-N323-9]

Comparison of ammonia production rates using atmospheric-pressure H₂O/Ar and H₂/Ar plasmas

○(M2)Tsukasa Yamakawa¹, Yoshinobu Inagaki¹, Koichi Sasaki¹ (1.Hokkaido Univ.)

[10p-N323-10]

Spectroscopic Study of Reaction Systems in High-Pressure Low-Temperature Helium Plasma with a Small Fraction of Air Impurity

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

[10p-N323-11]

Frequency dependence of short-lived reactive oxygen species generated by an atmospheric-pressure plasma jet with the quartz-coated internal electrode

○(M2)Natsumi Sato¹, Tatsuru Shirahuji¹, Jun-Seok Oh¹, Akimitsu Hatta² (1.Osaka Metropol. Univ., 2.Kochi Univ. Technol.)

[10p-N323-12]

Mass Spectrometric Analysis of Reaction Processes of the Ions Generated by Atmospheric Pressure Plasmas

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

[10p-N323-13]

Development of a Novel Plasma Indicator for Atmospheric Pressure

○Tomoya Yokomori¹, Mamiko Tamaki¹, Shoma Kano¹, Seisaku Ohshiro¹, Kazuhiro Uneyama¹ (1.Sakura Color Products Corp.)

ハイパワー密度エキシマランプを用いた 裏面照射ナノ膜厚金薄膜光電陰極による気体放電

Gas Discharge by Back-illuminated Nano-thickness Au Film Photoelectric Cathode Using a High-power Density Excimer Lamp

高知工科大 ○(M2)大塩 亮太, (M1)船越 貫太郎, (B)近藤 恵志郎, 八田 章光

Kochi Univ. Technol., ○Ryota Oshio, Kantaro Funakoshi, Keishiro Kondo, Akimitsu Hatta

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

石英ガラス上のナノ膜厚金薄膜に裏面（ガラス側）からキセノンエキシマランプの深紫外光を照射して光電子を励起する光電陰極を用いて、ヘリウムなど特別な放電ガスを用いることなく、安定な直流放電で大気圧でのプラズマ生成が可能である[1]。光電子励起放電は、グロー放電と異なる放電機構により電子温度の高いプラズマが期待されるが、電子密度は放電電流密度に依存する。放電電流は光電子放出に支配され、従来用いてきた波長 172nm 照射パワー密度 20mW/cm² の Xe エキシマランプ（オーク製作所, OEL-172-040FSS）では、光電子電流密度が 10μA/cm² 以下で、低圧 (75Pa) 水素中での放電電流密度は 100μA/cm² 程度、電子密度は 10⁸/cm³ 以下と見積もられる。本研究はハイパワー密度の Xe エキシマランプ（エム・ディ・コム, MEUTH2-1-150-WC）、ランプ管面での最大照度 350mW/cm² を用いて光電子放出電流密度を劇的に増加し、グロー放電では得られない高い電子温度かつ十分な電子密度のプラズマ生成を目的とする。

図 1 のように 4cm×4cm×2mm の石英ガラスの中央部 20mmφ に DC マグネトロンスパッタ法で膜厚約 15nm の金を成膜して光電陰極面とし、周辺部は約 150nm の電極領域を成膜した。光電陰極面を真空側として 10⁻⁴Pa 以下まで真空排気し、光電陰極面から 1.5cm の距離に接地電位の対向電極（SUS 板, 14mmφ）を配置する。大気側は窒素置換雰囲気中でハイパワーエキシマランプの管面から石英ガラスまで距離を 7mm とし、光電陰極裏面からエキシマ光を照射した。

図 2 は従来のエキシマランプとハイパワーエキシマランプによる、光電陰極の印加電圧と電流の関係を示す。光電子電流は 7μA から 70μA と約 10 倍に増加した。講演では放電の電流、電圧特性を報告する。

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

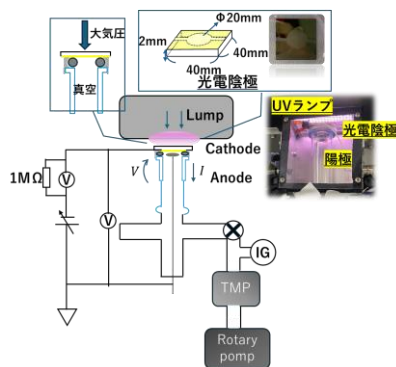


図 1 実験装置図

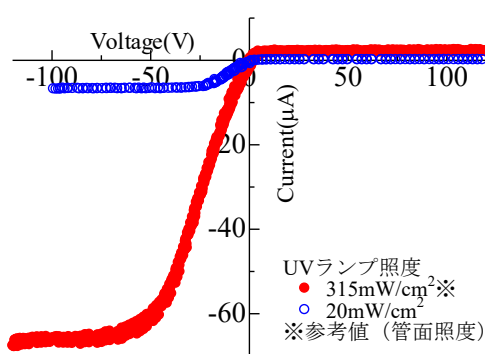


図 2 I-V 特性

自発的に閉じ込められた光電子制御プラズマの特性評価

Characteristics of Spontaneously Confined Photoemission-assisted Plasma

有明高専¹, 田辺工業(株)² ○(B4)内藤 陽大¹, 渡辺 貴之², 鷹林 将^{1*}

NIT, Ariake College¹, Tanabe Engineering², ○(B4)Haruhiro Naito¹, Takayuki Watanabe²,

Susumu Takabayashi¹

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

放電プラズマはプラズマボールに見られるように位置を定めるのが困難であり、その境界も漠然としている。したがって、指定した電圧(熱力学的因子)と電流密度(速度論的因子)でチャンバー中の決まった場所に再現性良くプラズマを生成させることは、一般に困難である。我々は真空紫外光(vacuum ultraviolet, VUV)を用いた光電子制御プラズマ(photoemission-assisted plasma, PAP)と呼んでいる放電プラズマ生成法を開発している[1]。PAPは図1に示すように、VUV光を照射された基板から光電効果により空間中へ放出された多量の光電子を初期電子として用いて放電を開始する。VUV光を照射された領域とそれ以外では初期電子数が桁違いに異なるので、PAPは前者の領域においてのみ選択的に生成される。

さらに我々は、Ar 雰囲気中電源電圧(図1中 V_1) 300 Vの一定電圧下において、石英カバーで直径(ϕ)16 mmに面積規制した n -Si(100)陰極上に生成させた PAPの圧力依存性を調べたところ、図2に示すように、自発的に規制面積よりも狭く閉じ込められる現象を見出した[2, 3]。これを、「閉じ込められた光電子制御プラズマ(spontaneously confined photoemission-assisted plasma, SCPAP)」と呼ぶ。

図3に、同時に測定した Ar 発光スペクトルにおける 811 nm と 750 nm の強度比(I_{811}/I_{750})の圧力依存性を示す。この強度比は、プラズマ電子密度に関係している[4]。閉じ込めと同時に電流密度が著しく上昇することに対応して、電子密度の向上が示唆される。圧力を増加していくと電子密度は下がっていくものの、約 10 kPa まで SCAP は維持された。

謝辞: プラズマ発光分光は、高知工科大学 八田 章光教授の指導を受けた。VUV 光照射領域規制のための石英カバーのデザインは、(株)旭製作所の協力の下に行われた。

参考文献: [1] T. Takami, et al., e-J. Surf.

Sci. Nanotech. 7, 882 (2009); [2] 鷹林

他, 特開 2025-035450 (2023).; [3] R.

Tsukazaki et al., J. Vac. Sci. Technol. B

42, 034201 (2024); [4] T. Czerwicz, D.

B. Graves, J. Phys. D 37, 2827 (2004).

図3. 図2測定時の Ar 発光スペクトルにおける 811 nm と 750 nm の強度比(I_{811}/I_{750})の圧力依存性。

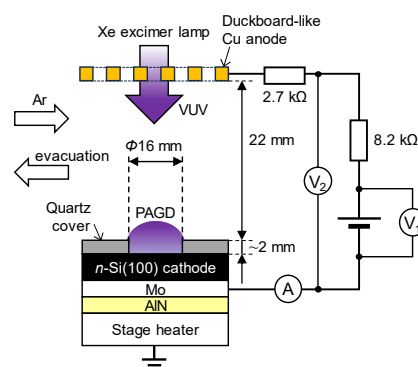


図1. 光電子制御プラズマ装置の模式図。

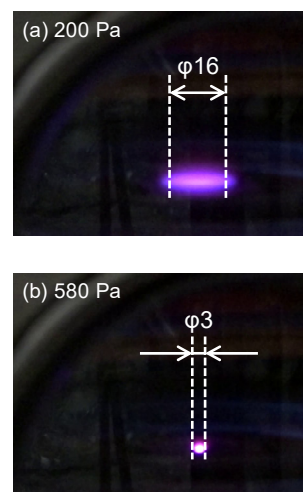
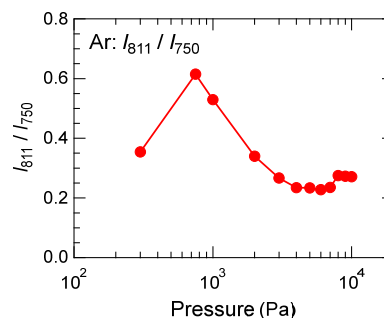


図2. 光電子プラズマの閉じ込め現象: (a) 200 Pa (閉じ込め前)、(b) 580 Pa (閉じ込め直後)。



準大気圧 He/O₂ パルスバリア放電における酸素原子の時空間分布

Spatio-temporal Distribution of Atomic Oxygen in Pulsed Barrier Discharge in

Sub-atmospheric Pressure He/O₂ mixture

都立大院システムデザイン

○中川 雄介, 小林 真矢, 朽久保 文嘉

Tokyo Metropolitan Univ.

○Yusuke Nakagawa, Masaya Kobayashi, Fumiyoshi Tochikubo

E-mail: yu-nkgw@tmu.ac.jp

1. はじめに

大気圧プラズマを用いた酸化反応は表面処理や環境浄化など広い分野での応用が期待されている一方、ラジカルの寿命が短く、処理範囲が限定的という欠点がある。大気圧プラズマの多様な適用対象を維持しつつ、ラジカルを長寿命化して処理範囲を拡大するうえで、大気圧からわずかに減圧した数十 kPa の準大気圧プラズマは有用と考えられる⁽¹⁾。我々はこれまでに、準大気圧下の O₂ 放電で O 原子の寿命が大気圧に比べて延長されるとともに、O 原子生成量も増大することを報告した⁽²⁾。また、原料ガスに希ガスを混合することで、O 原子寿命の更なる延長と、電子エネルギー増大による生成効率向上の可能性がある。本研究では、準大気圧 He/O₂ 放電における O 原子の挙動を二光子励起レーザー誘起蛍光法(TALIF)^(3,4)により観測した。

2. 実験方法

本実験では、150×150×200 mm³ のリアクターに He(50%)/O₂ 混合ガスを 2 L/min で流通し、リアクター内に設置した針対球電極にパルス幅 300 ns のパルス高電圧を 10 pps で印加してプラズマを生成した。圧力はリアクター後段のバルブと減圧ポンプで調整した。高圧電極は SUS 針、接地電極は厚さ 0.4 mm、外径 20 mm のホウケイ酸ガラス半球で覆った SUS 球とし、ギャップ長は 3.0 mm とした。TALIF 測定では、波長 226 nm のパルスレーザーで O 原子を励起し、845 nm の蛍光を光電子増倍管または ICCD カメラで観測した。O 原子絶対密度は Xe の TALIF で校正した⁽³⁾。各圧力において放電エネルギーは 5 mJ 程度に調整した。

3. 結果と考察

圧力 70 kPa の純酸素および He(50%)/O₂ について、放電後 3 μs における O 原子密度の 2 次元分布を Fig. 1 に示す。Fig. 1 より、He を混合した場合に陽極近傍の O 原子密度が増大する一方、陰極近傍の O 原子密度は減少することが分かる。このことから、He/O₂ 放電の陽極近傍において、He 混合による O₂ 減少の効果よりも、電子エネルギー増大による O₂ 解離レート向上の効果の方が O 原子生成に及ぼす影響が大きいと考えられる。陰極近傍において純酸素放電の方が O 原子が高密度となる要因は現時点で不明だが、解離レートと O₂ 密度のバランスによるもの、放電形状や沿面放電によるもの、等の可能性が考えられる。

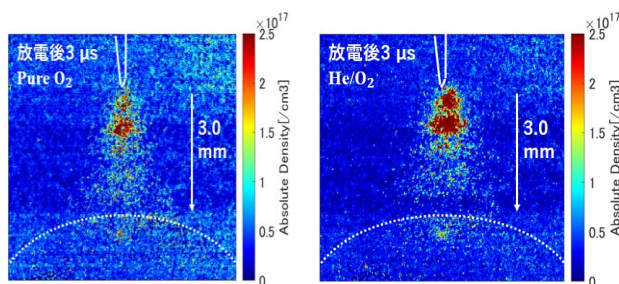


Fig. 1. Spatial distribution of O atom at 70 kPa.

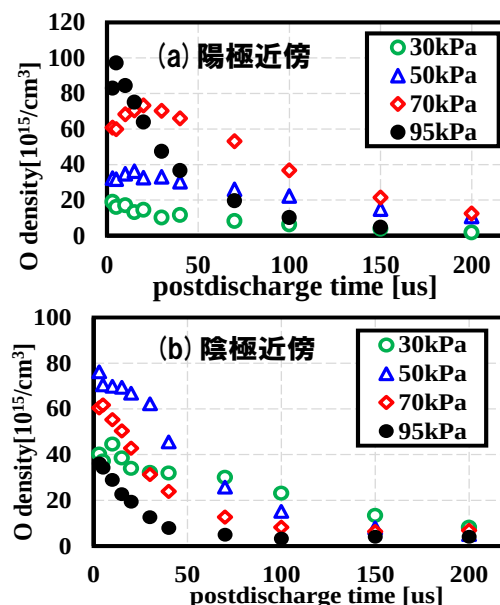


Fig. 2. Temporal profiles of O atom at different pressure.

各電極から 0.05 mm の位置における O 原子量(水平方向 5 × 6.25 mm² の平均値)の時間変化を Fig. 2 に示す。陽極近傍では 50, 70 kPa において放電後 20 μs 程度までの間に O 原子が増加している。また、30 kPa, 50 kPa の陰極近傍においても、放電後 30-70 μs 程度まで O 原子減衰が緩やかな時間帯が見られる。この結果は、He/O₂ 混合ガスの放電において、電子衝突解離による O 原子生成だけではなく、イオンや準安定粒子等による遅い反応で O 原子生成が起こる可能性を示している。

文 献

- (1) Y. Nakagawa et al. J. Appl. Phys. **131**, 113304 (2022)
- (2) 中川雄介 他, R3 年度電気学会 A 部門大会, 2-B-a2-1 (2021)
- (3) A V Klochko, et al. Plasma Sources Sci Technol, **24**, 025010 (2015)
- (4) Y Nakagawa, et al. J. Phys. D: Appl. Phys., **53**, 135201 (2020)

単一光子計数法によるパルスコロナ放電の時空間分解発光分光計測

Spatiotemporally Resolved Optical Emission Spectroscopy of Pulsed Corona Discharge Using Single Photon Counting

都立大院システムデザイン¹ [○](M1) 縄田 龍之介, 中川 雄介, 朽久保 文嘉

Tokyo Metropolitan Univ.¹, [○]Ryunosuke Nawata, Yusuke Nakagawa, Fumiyoshi Tochikubo

E-mail: nawata-ryunosuke@ed.tmu.ac.jp

非平衡プラズマは高エネルギーの電子が周囲の中性分子を励起・解離することでラジカルを生成する。ラジカルは反応性が高いため汚染物質の除去や医療分野など様々な分野で応用されている。ラジカルは電子衝突によって生成されるので、換算電界、電子温度や電子密度は極めて重要であり、これらプラズマパラメータを定量的に求める必要がある。

空気中のストリーマ放電の換算電界は窒素分子の Second Positive System (SPS) と First Negative System (FNS) の発光強度比から推定される[1,2]。そのため、本研究では、波長 337.1 nm の SPS と波長 391.4 nm の FNS を計測した。発光の時空間分布を計測する際、時間分解能に加え、発光の弱い領域や時間帯での光の検出が課題となるため、時間相関単一光子計数法 (Time-correlated single-photon counting: TC-SPC) による放電発光システムで計測した。TC-SPC では、電流パルスを開始信号(基準信号)、光電子増倍管からの出力(放電発光)をストップ信号として時間波高変換器に入力し、その出力をマルチチャンネルアナライザで波高分析することで放電発光の時間分解計測を行った。

本実験は SUS 製リアクター内にギャップ長 4.0 mm 及び 7.0 mm で針電極 (SUS, 外径 0.5 mm) と球電極 (SUS, 直径 15 mm) を配置し、針電極には 10.0 MΩ の抵抗を介して正極性直流電圧を印加、球電極を接地とすることで針対球電極間に正極性ストリーマコロナ放電を発生させた。

Fig. 1 に SPS、Fig. 2 に FNS の時空間分布を示す。1 次ストリーマが針電極から球電極に向かって伸びていく様子が SPS と FNS の発光からわかる。1 次ストリーマが球電極に達すると同時に 2 次ストリーマが針電極から発生するが、2 次ストリーマの発光は SPS では確認できるが、FNS では確認できない。これは SPS と FNS の発光に必要なエネルギーが違い 1 次ストリーマと 2 次ストリーマでは電界強度が違うからであると考えられる。

本研究は JSPS 科研費 JP24K07005 の助成を受けて行った。

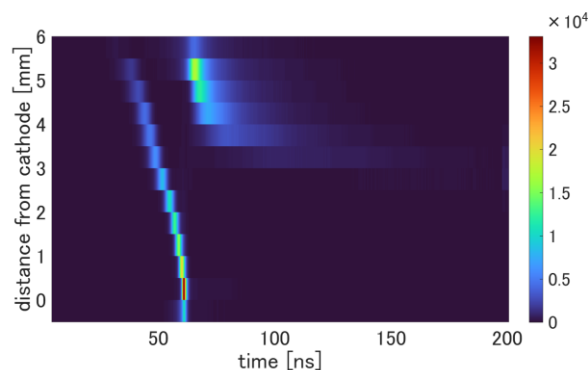


Fig.1 SPS spatiotemporal distribution (applied voltage:7.40 kV)

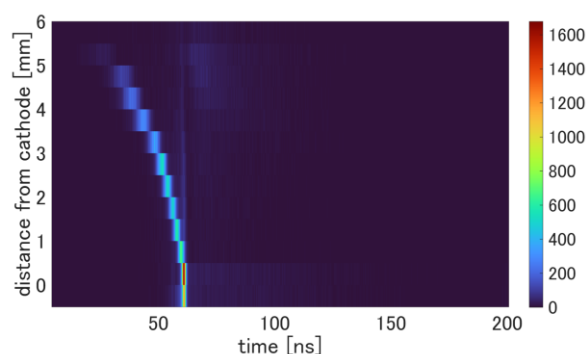


Fig.2 FNS spatiotemporal distribution (applied voltage:7.40 kV)

参考文献

- [1] P. Paris et al, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, 3894 (2005)
- [2] T. Hoder et al, Plasma Sources Sci. Technol. **25**, 025017 (2016)

乾燥空気中の誘電体バリア放電の数値解析における各種条件の考察

Numerical Investigation of Dielectric Barrier Discharge Characteristics under Various Conditions in Dry Air

都立大院システムデザイン ○ 朽久保 文嘉、野沢 拓登、中川 雄介

Tokyo Metropolitan Univ., ○ Fumiyoshi Tochikubo, Takuto Nozawa, Yusuke Nakagawa

E-mail: tochi@tmu.ac.jp

誘電体バリア放電 (以降、DBD と記述) は最も汎用性の高い非平衡大気圧プラズマの形態であり、オゾナイザを始めとする環境・エネルギー分野での応用、表面処理等の材料分野、また、最近では医療・農業応用のプラズマ源として広く利用されている。我々は、DBD により生成される活性種を含む化学種の定量的把握とその制御を目的として、DBD の数値解析に取り組んでいる。具体的には、プラズマ活性種の種子への照射を意識したデバイスとして、両電極に誘電体層を有する電極間距離 1 mm の平行平板電極間に発生するフィラメント状の放電の解析を行っている。DBD 内のフィラメント状放電の 2 次元解析は以前より行われている [1]。また、DBD の数値解析は希ガス中も含めると数多く行われているが、大気圧空気あるいはそれに類するガス中で両電極に誘電体層を有する平行平板電極間の解析はそれほど多くない。

前回、我々は、乾燥空気中の DBD におけるフィラメント状放電形成過程、及び、これに伴う一次活性種の数値解析を行った。この中で、種電子を起点とした陽極への電離増殖、及び、Meek の条件に従う陰極向きストリーマの形成・進展の過程などを再現した [2]。しかし、ストリーマが陰極に近接するに従い、ストリーマヘッド部の電界が極めて大きくなり、これに伴って電離係数も大きくなるために過剰に電離が起こり、プラズマ密度が想定以上に高くなる状況に直面した。また、ストリーマ進展に伴う陰極前面での高い電子密度に起因し、陰極側誘電体が電子の拡散によって瞬時に負に帯電するために、DBD で期待されるギャップ電圧の低下が起こりにくくなった。前者は放電開始 (特に最初のブレイクダウンではなく準定常状態でのフィラメント放電形成) のための初期条件をどのように設定すべきかという問題であり、また、後者は 2 次電子放出や蓄積電荷の再放出を含めた境界条件をどのように設定すべきかという問題として捉えられる。そこで、今回は、特に初期条件 (初期電子の配置と印加電圧)、及び、誘電体における境界条件について検討を行った。初期電子数を増やすと絶縁破壊に必要な電圧は低下し、結果として陰極前面の過度な電離が一定レベル抑制された。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。

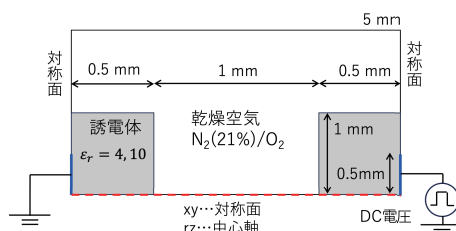


図 1: 誘電体バリア放電のモデル図

参考文献

- [1] D. Braun *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **1**, 166 (1992)
- [2] 朽久保、中川、第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 17p-K303-3 (2025)

トムソン散乱およびラマン散乱を用いた空气中ストリーマ放電の 電子密度・ガス温度の計測：印加電圧の影響

Electron density and gas temperature measurements in air streamer discharge using Thomson and Raman scattering: effect of applied voltage

東大工¹, 北大工² ◯(D)睦 承源¹, 富田 健太郎², 小野 亮¹

Univ. Tokyo¹, Hokkaido Univ.², ◯Seungwon Mok¹, Kentaro Tomita², Ryo Ono¹

E-mail: mokseungwon@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

ストリーマ放電は、大気圧非平衡プラズマの代表的な例として、古くから多くの基礎研究および応用研究が行われてきた。たとえば、スパークやアークなどガス絶縁破壊の初期放電として、高電圧機器における信頼性確保に重要な役割を果たしている。一方で、生成される活性種の高い反応性を活かして多様な産業技術への応用も進められており、電圧パルスや電極構成により放電特性を自在に制御できる点も大きな利点である。しかしながら、ストリーマ放電は時間変化が非常に速く、かつ一般的に枝分かれしたフィラメント状で形成されることから、高精度な計測に必要な時空間的再現性の確保が技術的に困難であるとされてきた。本研究グループではこの課題に対し、枝分かれのないシングルフィラメント・ストリーマ放電を、極めて良好な時空間再現性で安定に生成することに成功し、レーザートムソン散乱（LTS）を含む様々なレーザー計測を高精度に実現した^{1,2)}。

本研究では、この放電装置および LTS 法を用いて、空气中ストリーマ放電の電子密度、電子エネルギー分布関数 (EEDF)、ガス温度に対する印加電圧の影響を調べた。計測システムの概略図を Fig. 1 に示す。ギャップ長 13 mm の針-平板電極構成において、中心ストリーマの枝分かれを抑制するため、周囲にダミー針電極を配置し、正極性パルスを印加した。532 nm の Nd:YAG レーザーを用いて LTS 計測を行い、ストリーマ内の電子密度および EEDF の時間変化を計測した。また、同時に観測される回転ラマン散乱信号からガス温度の時間変化も調べた。

計測結果、印加電圧の増加に伴い、放電電流、放電エネルギー、発光強度、さらに二次ストリーマの半径および長さがいずれも増加する傾向が確認された。特に約 38 kV では、二次ストリーマが放電ギャップ全体を覆い、それ以上の電圧ではスパーク放電が発生し始めた。また、LTS 強度 ($\propto$ 電子密度) およびガス温度も印加電圧の増加に伴い上昇する傾向を示した。なお、放電パルス中に観測された高速なガス加熱の主要因としては、酸素原子および窒素分子の励起種に対するクエンチング反応、あるいは酸素分子の解離反応に伴う発熱が挙げられる³⁾。

1) Ono R and Komuro A, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **53**, 035202 (2020)

2) Tomita K et al, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **53**, 08LT01 (2020)

3) Komuro A and Ono R, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **47**, 155202 (2014)

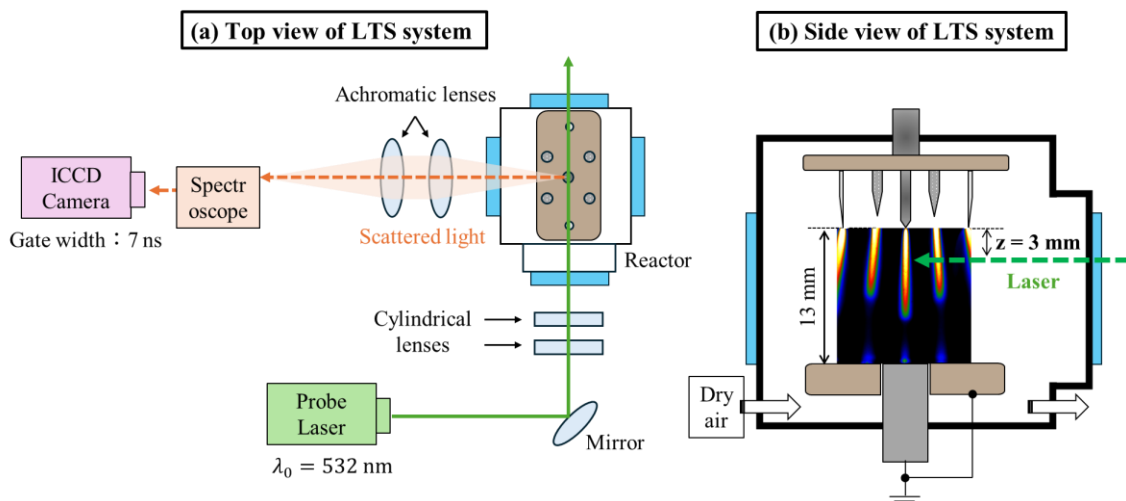


Fig. 1. LTS measurement system by (a) top view, (b) side view.

電界誘導二次高調波生成法 (E-FISH) を用いた 大気圧プラズマの高時間分解電界計測

High Time-Resolved Electric Field Measurement in Atmospheric Pressure Plasma Using Electric-Field Induced Second Harmonic Generation (E-FISH)

東北大院工 °内海 亮, 佐々木 渉太, 高島 圭介, 金子 俊郎

Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ. ° Ryo Utsumi, Shota Sasaki, Keisuke Takashima, Toshiro Kaneko

E-mail: utsumi.ryo.s8@dc.tohoku.ac.jp

非平衡大気圧プラズマ, なかでも液体との界面を有するプラズマは, 医療や農業などの生命科学の分野での応用が期待されている[1]. しかし, 界面層においては界面電荷・界面形状・化学反応が複雑に相互作用しており, その詳細なメカニズムは未解明である. 特に, 生成活性種の組成・密度や, 界面電荷に関連する電界は, 活性種制御のために必要不可欠である. E-FISH(Electric-field induced second harmonic generation)は数少ない大気圧環境下に適した電界計測法の一つであり[2], 我々の研究グループはこの手法を用いて大気圧プラズマの高時間分解電界計測を行った.

Figure 1 に E-FISH の実験装置図を示す. 波長 1064 nm のレーザー(パルス幅 30 ps)が, ガスセル内の電極間で集光され, 電界強度の二乗に比例する二次高調波を生成する. 二次高調波はダイクロイックミラーとプリズムを用いて基本波から分離され, PMT(Photomultiplier tube)で検出される.

本研究では, 大気圧環境下において, ガスセル内にHe + 5% N₂を封入し, 針-針形状の電極に500Hz ナノ秒パルス電圧を印加して放電させた. 針電極中心軸の鉛直上方向を z 軸とし, $z = \pm 0.9$ mm がそれぞれ針先端となるように配置した. E-FISH 測定は $z = -0.8, -0.6, \dots, 0.8$ mm の各点で行った. Figure 2 にプラズマ中の電界計測の結果($z = -0.8$ mm)を示す. 赤のプロットは, E-FISH で測定した電界強度(時間間隔 0.2 ns)であり, 黒の実線は, 高電圧プローブで測定した電圧波形から算出した電界強度である. E-FISH による電界強度は, 黒の実線を大きく上回った後, 急激に減少している. これは電離フロントの接近による電界強度の増大と, フロント通過後の電界遮蔽を捉えたものであると考えられる. 本講演では, 詳細な測定方法と, ICCD で観察したプラズマ発光の時空間発展についても併せて議論する.

[1] T. Kaneko, K. Takashima, and S. Sasaki, Plasma Chem. Plasma Process. **44**, 1165 (2024).

[2] B.M. Goldberg, T.L. Chng, A. Dogariu, and R.B. Miles, Appl. Phys. Lett. **112**, 064102 (2018).

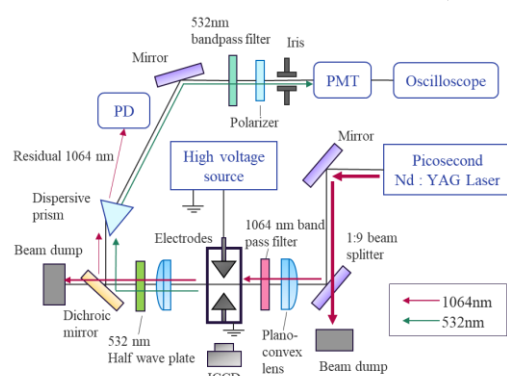


Figure 1. Schematic of the E-FISH setup.

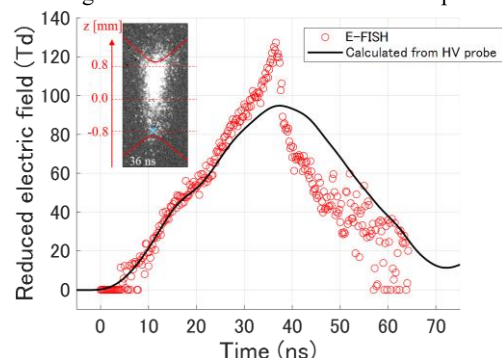


Figure 2. Result of time-resolved electric field measurement in plasma ($z = -0.8$ mm) and plasma emission observed with ICCD.

NO₃ ラジカル計測に基づいた空気プラズマ反応モデルの構築

Validation of Chemical Kinetic Model Based on Measurement of NO₃ radical in Air Plasma Activated Gas

東北大院工 °佐々木 渉太, 川野 翔平, 金子 俊郎

Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ.

°Shota Sasaki, Shohei Kawano, and Toshiro Kaneko¹

E-mail: s.sasaki@tohoku.ac.jp

空気プラズマは、無尽蔵な資源である空気から、所望の水素・窒素・酸素から成る活性種 $H_xN_yO_z$ を電氣的にその場合成することが可能であり、医療・農業・環境分野等における幅広い応用が期待されている。しかしながら、空気プラズマ中の $H_xN_yO_z$ 組成制御には未だ大きな課題があり、高密度に、もしくは選択的に合成できる活性種は限られている。特に、オゾン (O₃) や一酸化窒素 (NO)・二酸化窒素 (NO₂) の選択合成は比較的容易であったが、それ以外の活性種の制御合成についての報告はほとんどない。これまで我々は、フーリエ変換赤外線分光法 (FT-IR) による化学種の同時定量計測と空気プラズマ（特にアフターグロー領域）の反応モデルの構築により反応場の理解を深め、2020 年には五酸化二窒素 (N₂O₅) の選択合成に成功してきた [1]。

一方で、化学種の実測結果と反応モデルにはわずかな乖離が見られており、反応モデルには改善の余地が残っていた。三酸化窒素 (NO₃) ラジカルは、低濃度に維持されながらも、反応セットによって大きく変動する活性種であり、この実測は信頼性の高い反応モデルの構築に向けて非常に重要である。また、 $H_xN_yO_z$ の中でも、極めて高い反応性を有しており、応用潜在性も非常に高い。そこで、今回 NO₃ ラジカルの実測と高精度反応モデルの構築を試みた。

概して NO₃ ラジカルは、ppm を下回る低濃度に維持されることが多いため、これを計測するために、高感度な光学計測法である広帯域キャビティ増強吸収分光法 (BB-CEAS) を採用した。NO₃ ラジカルは 660 nm 付近に高い吸収断面積を有しており、このピークを捉えるようにキャビティ透過光を形成した。また、数 10 nm 程度にわたる広帯域でスペクトルを得ることで、 $H_xN_yO_z$ の分離計測を可能となる。典型的な空気プラズマ活性ガスの CEAS 吸収スペクトルを図 1 に示す。特徴的な NO₃ ラジカル由来の吸収ピークを捉えることに成功した。様々な条件で得た NO₃ ラジカルの数密度と FT-IR で同時定量した N₂O₅, NO₂, O₃ の数密度を指標に、反応モデルの改良を重ね、これらを説明可能な高信頼性の反応モデル構築に至った。講演では、CEAS 測定系や、温度変化やガスセル滞在時間等を考慮した 0 次元反応モデルの詳細についても報告する。

[1] S. Sasaki, K. Takashima, and T. Kaneko, Ind. Eng. Chem. Res. **60** (2021) 798.

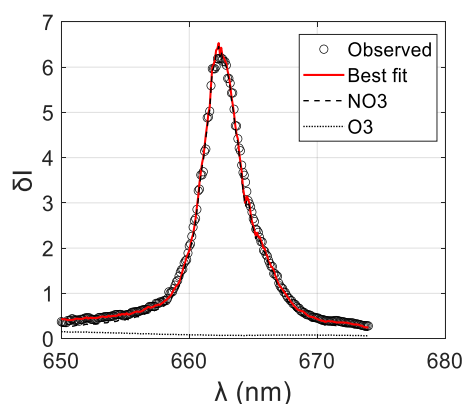


図 1: 空気プラズマ活性ガスの吸収スペクトルと各化学種の成分スペクトル。

大気圧 H₂O/Ar プラズマと大気圧 H₂/Ar プラズマによる アンモニア生成レートの比較

Comparison of ammonia production rates

using atmospheric-pressure H₂O/Ar and H₂/Ar plasmas

北大工 °(M2) 山川 司, 稲垣 慶修, 佐々木 浩一

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

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

【はじめに】

現在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、ハーバー・ボッシュ法によって製造されている。しかし、原料として用いられる水素は生成過程で二酸化炭素が排出される問題がある。電気分解により生成されたグリーン水素を用いれば、二酸化炭素排出の問題は解決するがコストが非常に高くなる。

そこで本研究では、大気圧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検討する。これまでの研究により、H₂O/Ar プラズマの放電部から 1.5cm 離れた位置で、アンモニアの合成に正の効果を持つ H の密度が負の効果を持つ OH の密度より 7 倍高いことがわかっている。今回は、H₂O/Ar プラズマおよび H₂/Ar プラズマに大気圧 N₂ プラズマを併用した場合のアンモニアの生成レートの比較について報告する。また、アンモニア生成時における H₂O/N₂ プラズマと H₂/N₂ プラズマの水素原子密度についても比較した。

【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、石英管の外側に円筒電極をおいてそれを接地し、それらを放電電極として大気圧プラズマを生成した。このプラズマ源を 2 台準備し、一方を H₂O/Ar (Ar: 2.8 slm, H₂O: 34 sccm) または H₂/Ar (Ar: 1.4slm, H₂: 100ccm~200ccm) で動作させ、他方を N₂ (2.0slm) で動作させた。これらのプラズマの空間アフターグロー部がほぼ交差する位置に触媒(Ru/Al₂O₃)を設置し、アンモニアを生成した。アンモニア密度を深紫外吸収分光によりその場測定し、生成レートを求めた。また、反応空間における H 原子密度を 2 光子吸収レーザー誘起蛍光法により測定した。

【実験結果と考察】

図 1 は、水素源に H₂/Ar プラズマを用い、H₂ の流量を 150ccm とした場合のアンモニアの吸光スペクトルを示している。このスペクトルか

ら、アンモニアの密度は $8.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ であり、生成レートは $4.5 \times 10^{16} / \text{s}$ であることが分かった。同様に、H₂O/Ar プラズマにおける H₂O の流量を 34ccm とした場合のアンモニアの吸光スペクトルから、アンモニアの密度は $5.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ であり、生成レートは $4.5 \times 10^{15} / \text{s}$ であることが分かった。

次に、アンモニアが生成されている反応空間における H 原子密度を測定したところ、H₂O/Ar プラズマにおける水素原子密度は H₂/Ar プラズマにおける水素原子密度の 1/30 以下であることが分かった。また、H₂O/Ar プラズマの H 原子密度は、H₂O/Ar プラズマの空間アフターグロー部より N₂ プラズマの空間アフターグロー部の方が 2 倍程度高かった。これらの結果から、H₂O/Ar プラズマの放電部における H 原子の生成は H₂/Ar プラズマのそれと比較して非常に弱く、現状におけるアンモニアの生成レートの違いは H 原子密度の違いに帰着できる。H₂O/Ar プラズマの H 原子密度が低い理由の一つは、H₂O/Ar プラズマと N₂ プラズマの各タングステン電極間での放電を避けるために放電電圧を高くできないことであり、今後はプラズマ源を改良して H₂O/Ar プラズマの H 原子密度を増加させることを試みる。

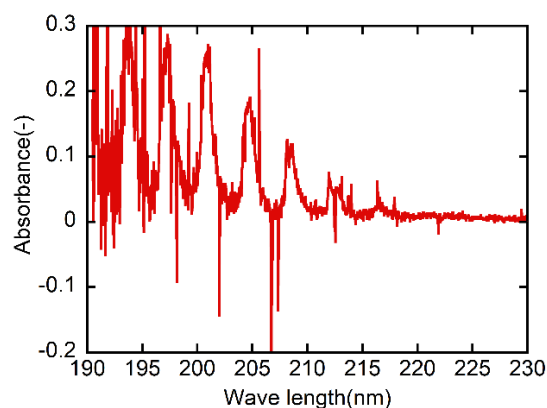


Fig.1 Absorption spectrum of ammonia.

高気圧低温ヘリウムプラズマの低濃度不純物制御と 分光計測を用いた反応機構解析

Spectroscopic Study of Reaction Systems in High-Pressure Low-Temperature Helium Plasma with a Small Fraction of Air Impurity

京大院工, °岸本 航一, 江利口 浩二, 占部 継一郎

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

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

【はじめに】 高気圧低温プラズマでは原子分子同士の衝突頻度が高く, 低濃度 (ppm オーダー) の不純物気体が系の反応機構に大きな影響を及ぼすことが知られている. この低濃度不純物の影響に関する研究は数値計算を中心に進められてきた[1,2]. 我々は, 不純物濃度を ppm オーダーで制御可能な系を構築し, プラズマ中の反応機構に関する実験的理解を深めることを目指した研究を行っている. 本研究では, He ガスに合成空気を不純物として導入し, He 準安定励起原子(He^m)密度と発光の挙動を計測した. 不純物濃度が数百 ppm 以下の場合に着目し, He^m を起点とした反応機構について考察を行った.

【実験】 本研究で構築した実験装置を Fig. 1 に示す. ガラス管内に He ガス(10 kPa)を封入し, 誘電体バリア放電を行った. ガラス管に接続したオリフィス(リークレート: $5.21 \times 10^{-8} \text{ Pa m}^3/\text{s}$)を通じて合成空気($\text{N}_2:\text{O}_2 = 4:1$)を一定流量で導入し, He 中の合成空気濃度を制御した. 放電時の電圧, 電流, レーザ吸収分光($2^3\text{S}-2^3\text{P}$, 1083 nm)により得られた He^m 吸光度, および He ($3^3\text{S}-2^3\text{P}$, 707 nm), N_2 (C-B, 337 nm), N_2^+ (B-X, 391 nm)の発光の時間変化を Fig. 2 に示す. アフターグロー領域における He^m 吸光度の減衰時間から He^m クエンチ周波数 f を求めた. また, 時間平均 OES によって得た発光スペクトルから N_2 と N_2^+ の発光強度比 $R_{337/391}$ を求めた.

【結果・考察】 Fig. 3(a)に He^m クエンチ周波数 f の合成空気濃度依存性を示す. 濃度増加に伴う f の増加は, アフターグロー中の He^m と N_2 , O_2 間の衝突頻度増加を示している. f の傾きは He^m と合成空気の反応速度定数 k ($= 1.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$)を表しており, 報告例($0.8\text{--}1.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$)の範囲に収まっている[3,4]. 次に, Fig. 3(b)に $R_{337/391}$ の合成空気濃度依存性を示す. 300 ppm 以上では, 濃度減少に伴い先行研究[5]と同様に $R_{337/391}$ が減少していくが, 300 ppm 以下の低濃度領域では増加に転じることが分かった. これは, 濃度が減少するにつれて, He^m が He との衝突により He_2 を形成する割合が増加し, その結果 N_2 のペニングイオン化により生成される N_2^+ の励起準位の割合が変化することを示唆している.

【おわりに】 He ガス中の不純物濃度を制御可能な放電実験系を構築し, 低濃度不純物領域において He^m と合成空気間の反応に He_2 を介した反応機構が存在していることを示した. 本研究で構築した実験系と計測結果は高気圧低温プラズマの高精度反応制御の実現に貢献するものであると考えられる.

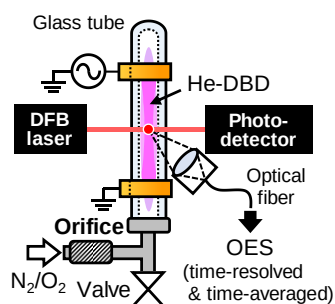


Fig. 1 Schematic diagram of the experiment setup.

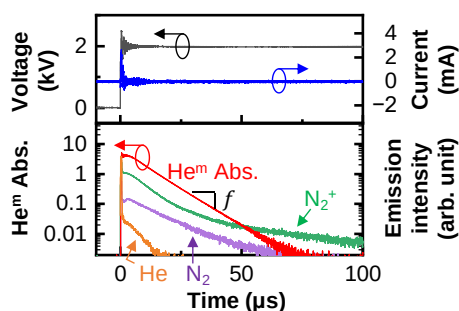


Fig. 2 Time evolution of voltage, current, He^m absorbance, and emission intensities (He, N_2 , N_2^+) measured at 37 ppm of air.

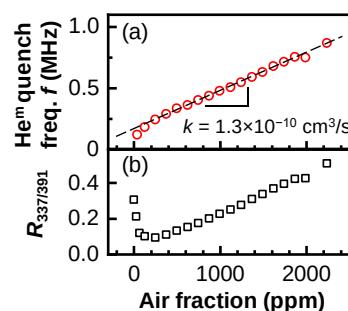


Fig. 3 (a) He^m quench frequency f and (b) $R_{337/391}$ as a function of air fraction.

謝辞 本研究の一部は JSPS 科研費 (24H02247, 19K21864) の助成を受けて遂行したものです.

参考文献 [1] T. Martens *et al.*, Appl. Phys. Lett. **92**, 041504 (2008). [2] T. Murakami *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **22**, 015003 (2013). [3] J. M. Pouvesle *et al.*, J. Chem. Phys. **88**, 3061 (1988). [4] W. Lindinger *et al.*, J. Chem. Phys. **61**, 2890 (1974). [5] 岸本ら, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-A32-6 (2024).

石英被覆内部電極型大気圧プラズマジェット由来の短寿命活性酸素種の周波数依存性

Frequency dependence of short-lived reactive oxygen species generated by an atmospheric-pressure plasma jet with the quartz-coated internal electrode

大阪公大工¹, 高知工科大² ○(M2) 佐藤 夏美¹, 白藤 立¹, 呉 準席¹, 八田 章光²

Graduate School of Eng., Osaka Metropol. Univ.¹, Kochi Univ. Technol.²,

○Natsumi Sato¹, Tatsuru Shirafuji¹, Jun-Seok Oh¹, and Akimitsu Hatta²

E-mail: sk24427y@st.omu.ac.jp

大気圧プラズマジェット(APPJ)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窒素種(RONS, reactive oxygen and nitrogen species)を吹き付けることができるプラズマ源である。ある条件下ではガス温度が常温で使用できるため、生体への照射が可能である。このことから、近年バイオ・医療分野への応用が注目を集めている。Szili らは皮下の腫瘍に直接照射し、腫瘍の細胞死を明らかにした。[1] この結果より、RONS がプラズマがん治療において重要な要素であることが示唆された。ESR を用いた実験では、 $\cdot\text{OH}$ ラジカルと $\text{O}_2\cdot$ ラジカルの生成を確認し、水溶液中のメチレンブルー(MB)分解に相関があることを報告した。[2,3]

本研究ではオーク製作所と共同で開発した石英被覆内部電極型のプラズマジェット(Fig.1 に示す)で生成される短寿命活性酸素種(ROS, reactive oxygen species)の供給量を見積もった。ROS の数は、プラズマ照射前の既知の MB の数からプラズマ照射によって分解された MB の数を吸収分光計測結果で求めることで、定量評価を行った。本稿では短寿命 ROS の生成量の 1) 垂直方向の照射距離依存性と 2) 1~60 kHz 範囲での周波数依存性の結果を報告する。Fig. 2 は、周波数が 33 kHz と 60 kHz における短寿命 ROS の垂直方向のプラズマ照射距離依存性を示す。プラズマが直接 MB 水溶液に接する近距離ではより低周波数の 33 kHz の方が短寿命 ROS の供給量が多いのに対し、リモート条件となる遠距離では 60 kHz の方が供給量が多いことが分かった。発表の際は、電流電圧や光学の放電特性に加え、短寿命 ROS の周波数及び距離依存性について従来のプラズマジェットとの比較結果を報告する。

本研究は、関西スタートアップアカデミア・コアリション事業(KSAC)と科研費の支援を受けた。

[1] E. Szili et al, *Plasma Sources Science and Technology* **27**, 014001 (2017).

[2] 松本 雄太他, 第 84 回応用物理学会 秋季学術講演会 21p-P01-12 (2023).

[3] 鳥居 岳大他, 第 70 回応用物理学会 春季学術講演会 16a-A402-1 (2023).

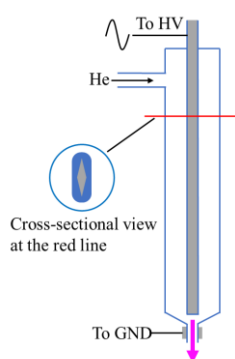


Fig. 1 Schematic diagram of plasma jet with the quartz-coated internal electrode.

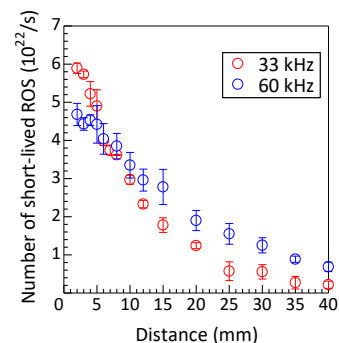


Fig. 2 Distance dependence of the number of short-lived ROS with a frequency at 33 kHz and 60 kHz, respectively.

質量分析法による大気圧プラズマジェットで生成するイオンの反応過程の解析

Mass Spectrometric Analysis of Reaction Processes of the Ions Generated

by Atmospheric Pressure Plasmas

高知高専¹, 豊橋技科大² ○(B)道倉 心音¹, 長門 研吉¹, 栗田 弘史²,Natl. Inst. Tech. Kochi Col.¹, Toyohashi Univ. Tech.²,°Kokone Michikura¹, 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。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。

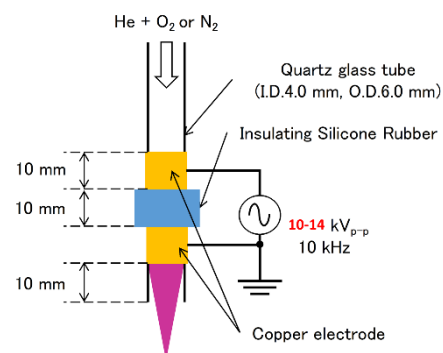


Fig.1 Schematics of plasma generator

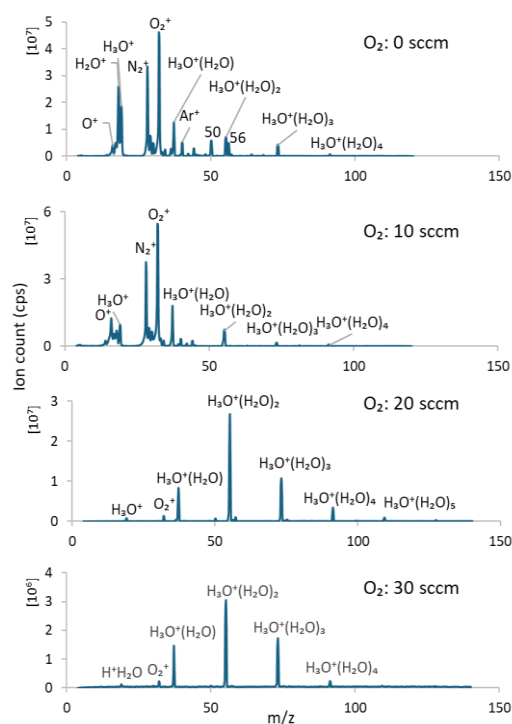
Fig. 2 Mass spectra of positive ions generated by helium plasma jets at different O₂ flow rates

Fig.2 は、ヘリウム(3.0 slm)に異なる流量の酸素(10-30 sccm)を添加した場合の正イオン質量スペクトルの変化を示している。

酸素を添加しない場合には、O⁺, H₂O⁺, H₃O⁺, N₂⁺, O₂⁺などの複数のイオンピークが観測された。酸素を 10 sccm 添加した場合にはイオン種の変化はそれほどなかったが、酸素流量を 20-30 sccm に増加させると観測されるピークは大きく変化し、O₂⁺を除くすべてのピークが水和クラスターイオン H₃O⁺(H₂O)_n (n = 0-5) であった。これらのクラスターイオンの相対強度には酸素流量 20-30 sccm の範囲で顕著な変化は見られず、このような正イオンスペクトルの変化の傾向は、ヘリウムに窒素 (10-30 sccm) を添加した際のスペクトルでも同様に見られた。一方で、ヘリウム 3.0 slm に対して窒素 30 sccm と異なる流量の酸素 (10-30 sccm) を同時に添加した場合、酸素流量が 10 sccm であったときのみ、水和クラスターイオンは観測されなかった。このことから酸素と窒素を同時に添加した場合はそれぞれ単独で添加した場合と異なるイオン反応が起こることが示唆された。

参考文献

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

新規大気圧用プラズマインジケータの開発

Development of a Novel Plasma Indicator for Atmospheric Pressure

(株) サクラクレパス

○横森 友哉, 玉木 万美子, 加納 匠馬, 大城 盛作, 采山 和弘

Sakura Color Products Corp.

Tomoya Yokomori, Mamiko Tamaki, Shoma Kano, Seisaku Ohshiro, Kazuhiro Uneyama

E-mail: yokomori@crapas.co.jp

1. 緒言

プラズマインジケータTMPLAZMARK[®](以下インジケータと略す)は、プラズマ中のラジカルやイオンが照射されると変色する色材を用いたプラズマ処理効果を評価するツールである¹⁾。大気圧プラズマ用インジケータは大気圧プラズマに特化した検知能を持ち²⁾、相対的な強度に対応する感度ラインナップがある。しかし、従来の高感度品でも、一部の大気圧プラズマ装置において変色しづらいという課題があった。この課題は、従来品が活性酸素の一種である O_3 を含む酸素系ラジカルで変色する色材を使用していることに起因する。一方、従来品が変色しない大気圧プラズマ装置では、 O および OH ラジカルに加え、 NO や NO_2 由来の化学発光が確認されているものの³⁾、活性種として O_3 の生成が抑制されていることが特徴である。そこで、従来のインジケータが変色しなかった装置(以下、低オゾン型大気圧プラズマ装置とする)の活性種で反応する変色色材を検討し、新規の大気圧プラズマ用のインジケータを開発したので報告する。

2. 実験方法

作製したインジケータ開発品(基材: クリーンペーパー、サイズ: $15 \times 30\text{mm}$ 、変色部直径: 10mm)は、 O_3 処理と低オゾン型大気圧プラズマ装置で処理し、処理前後のインジケータの色度($L^*a^*b^*$ 表色系)を測色計にて測定し、変色色差(ΔE^*ab)を算出して評価した。

3. 結果および考察

大気圧プラズマ処理および O_3 処理前後の色差を Fig.1 に、インジケータの変色挙動を Fig.2 に示す。従来品は大気圧プラズマ処理 1 回の変色性が、 $\Delta E^*ab=5.8$ に対し、開発品は $\Delta E^*ab=13.2$ とより顕著な変色が確認された。さらに、処理を 2 回行った場合、より大きな変色が観測されたことから、処理回数や強度に伴うプラズマ処理効果の評価も可能であると考えられる。一方、 O_3 処理による変色性は、従来品が $\Delta E^*ab=22.5$ 、開発品は $\Delta E^*ab=5.0$ と算出された。以上の結果より、開発品は従来品と比較して、 O_3 への反応性が低く、低オゾン型大気圧プラズマ装置では顕著な変色を示すことが確認された。当日は、変色挙動の考察に関しても報告する予定である。

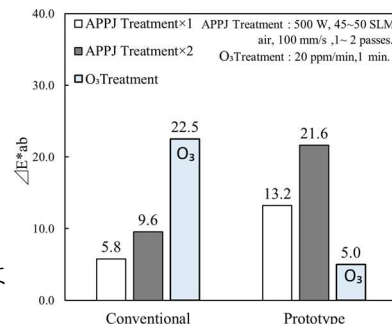


Fig.1 ΔE^*ab of Atmospheric Pressure Plasma Jet (APPJ) and ozone treatments

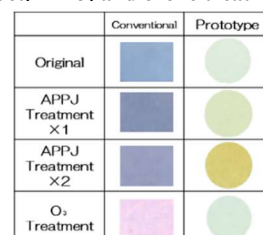


Fig.2 Color change samples

- 1) 采山和弘: 計測技術, 44, p.13 (2016)
- 2) 玉木万美子, 津村清子, 大城盛作, 采山和弘: 表面技術協会第 149 回講演大会要旨集, 05B-08 (2024)
- 3) José Antonio, et.al. Plasma Process. Polym. Vol.13(2016)459-469.

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

[7p-P01-1~15] 8.2 Plasma deposition of thin film, plasma etching and surface treatment

[7p-P01-1]

Plasma Simulation of the Self-Ionized Sputtering

○Susumu Isono¹, Shintaro Tamiya¹, Masaya Watanabe¹, Michiro Isobe², Satoshi Hamaguchi²
(1.ULVAC, Inc., 2.Osaka Univ.)

[7p-P01-2]

Numerical Analysis of Basic Characteristics of Capacitively-coupled RF CO Plasma for Hydrogen-Free DLC Films Deposition

○(M2)Tatsuya Takiguchi¹, Toru Harigai², Hiroyuki Kousaka², Akinori Oda¹ (1.Chiba Tech., 2.Gifu Univ.)

[7p-P01-3]

Rate theory for SiC_xN_yO_z thin film formation by room temperature PECVD

○Hitoshi Habuka¹ (1.Yokohama Nat. Univ.)

[7p-P01-4]

Physical and chemical characteristics at interface in a-C:H/CNP/a-C:H structure films

○Shinjiro Ono¹, Takamasa Okumura¹, Kunihiro Kamataki¹, Kazunori Koga¹, Masaharu Shiratani¹ (1.Kyushu Univ.)

[7p-P01-5]

Preparation of the gradient Fe, Mo element functional thin film using powder mixture target process

○Hiroharu Kawasaki¹, Takahiko Satake^{1,2}, Akihiro Ikeda², Toru Sasaki³, Takashi Kikuchi³ (1.Nat.I Ins. Tech., Sasebo Col., 2.Sojo Univ., 3.Nagaoka Univ.)

[7p-P01-6]

Fabrication of nanostructured Sn-based thin films by medium pressure sputtering and their application to the anode of Li-ion batteries

○Yoshiyuki Hasegawa¹, Tatsuo Ueda¹, Keigo Terada¹, Daiki Fujikake¹, Ryuta Murase¹, Ryosuke Yamazaki¹, Koki Sakaguchi¹, Giichiro Uchida¹ (1.Meijo Univ.)

[7p-P01-7]

Ionic conductivity evaluation of LiLaZrO thin films deposited in an ion sputtering process

○Ryuta Murase¹, Tatsuo Ueda¹, Keigo Terada¹, Yoshiyuki Hasegawa¹, Daiki Fujikake¹, Ryosuke Yamazaki¹, Koki Sakaguchi¹, Giichiro Uchida¹ (1.Meijo Univ.)

[7p-P01-8]

Deposition of Ge-Si Thin Films by Dual-Source Sputtering and Application for Lithium-ion Batteries

○Daiki Fujikake¹, Tatsuo Ueda¹, Keigo Terada¹, Yoshiyuki Hasegawa¹, Ryuta Murase¹, Ryosuke Yamazaki¹, Koki Sakaguchi¹, Giichiro Uchida¹ (1.Meijo Univ.)

[7p-P01-9]

Si-based separation membrane fabrication by atmospheric pressure plasma CVD

○(M1)Ikki Kojima¹, Norihiro Moriyama¹, Masakoto Kanezashi¹, Hiroki Nagasawa¹ (1.Hiroshima Univ.)

[7p-P01-10]

Physical and Chemical Effects of Atmospheric-Pressure Non-Equilibrium RF Plasma Jet Treatment on Surface of Polyetheretherketone

○Kosuke Takenaka¹, Soutaro Nakamoto¹, Masaya Shimabukuro², Akiya Jinda¹, Ryosuke Koyari¹, Shunsho Shigemori¹, Kouki Ueno¹, Susumu Toko¹, Giichiro Uchida³, Masakazu Kawashita², Yuichi Setsuhara¹ (1.Osaka Univ., 2.Science Tokyo, 3.Meijo Univ.)

[7p-P01-11]

Polymer Surface Modification Using Atmospheric Pressure Microplasmas

○JunSeok Oh¹, Fumiya Taniguchi¹, Hiroto Mori¹, Tatsuru Shirafuji¹, Akimitsu Hatta² (1.Osaka Metropol Univ, 2.Kochi Univ Technol)

[7p-P01-12]

Direct Bonding of PET Films Using Vacuum Plasma Surface Modification and Evaluation of Optical Properties

○(M2)Takumi Koyama¹, Satoshi Sugimura², Kei Matsuura², Kenji Hirakuri¹, Kazuya Kanasugi¹ (1.Tokyo Denki Univ., 2.KASUGA DENKI, INC.)

[7p-P01-13]

Evaluation of surface damage on plasma-irradiated semiconductor substrates using a light scattering wafer surface inspection device.

○(M1)Yuya Yamamoto¹, Kento Imai¹, Kazunobu Asakawa², Kunio Fukatsu², Yohei Otani³, Tetsuya Sato¹ (1.Univ. of Yamanashi, 2.YGK Co., Ltd., 3.Suwa Univ. of Sci.)

[7p-P01-14]

Effects of Pulse Voltage Waveform Changes in PEO Coatings

○Syu Umeda¹, Yuichiro Takemura¹ (1.Kindai Univ.)

[7p-P01-15]

Evaluation of plasma etching resistance of Si and carbon-based materials

○(M1)Junichi Toyoda¹, Takafumi Noguchi², Toshihiro Iizuka², Tetsuya Sato¹ (1.Univ.of Yamanashi, 2.Samsung Japan Co.)

Self-Ionized Sputtering のプラズマシミュレーション

Plasma Simulation of the Self-Ionized Sputtering

株式会社アルバック¹, 阪大², [○]磯野 晋¹, 田宮 慎太郎¹, 渡辺 将也¹,

磯部 倫郎², 浜口 智志²

ULVAC, Inc.¹, Osaka Univ.², [○]Susumu Isono¹, Shintaro Tamiya¹, Masaya Watanabe¹,

Michiro Isobe², Satoshi Hamaguchi²

E-mail: susumu_isono@ulvac.com

1. はじめに

ダマシン法による Cu 配線形成には Cu シード層を成膜する工程が含まれている。このシード層の形成では、微細パターンの側面や底面への均一な堆積が要求されるため、スパッタ粒子を効率的にイオン化し、パターン内部に引き込むことが可能な Self-Ionized Sputtering (SIS) プロセスが利用されている。しかし、SIS プロセスの物理現象には未解明な点が多く、シミュレーションを用いて装置開発やプロセス設計に有用な知見を得ることが期待されている。本研究では、SIS プロセスの放電現象に注目してシミュレーションを実施した。

2. 計算手法

SIS 放電では、プラズマの種となる中性分子がスパッタ現象によって供給されるため、電子やイオンといった荷電粒子に加えて中性分子の運動も追跡する必要がある。本研究では、荷電粒子を扱う Particle-in-Cell/Monte Carlo (PIC/MC) [1]と中性分子を扱う Direct Simulation Monte Carlo (DSMC) [2]を交互に繰り返すことで連成解析を実現した。またスパッタ現象による中性分子の供給は Sputtering Yield を設定し Target への入射イオン数に応じて中性分子を放出することでモデル化している。なお、計算にはペガサスソフトウェア社製のソフトウェアを使用した。

3. 計算結果

成膜装置を忠実に再現することは計算負荷の面で困難がある。そのため、本研究では Fig.1 に示す直流電圧を印加する Target と磁気回路からなる 2 次元円筒座標系の計算モデルを使用した。

Fig.2 および Fig.3 に放電電圧を -600V, Sputtering Yield を 3.25 の条件で計算した場合の Cu イオンの数密度分布および Cu イオンの生成率分布を示す。図中の白線は磁気回路による磁力線を表している。Fig.2 より SIS 放電におけるイオンの分布は Target 付近に集中する形状となることが確認された。また、Fig.3 よりイオンが生成する電離反応は中性 Cu の供給源である Target 近傍で高い生成率を示すことが明らかになった。このように、PIC/MC 法と DSMC 法の連成解析により SIS 放電を再現することができた。

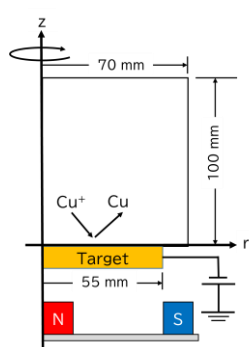


Fig.1 Schematic of the apparatus

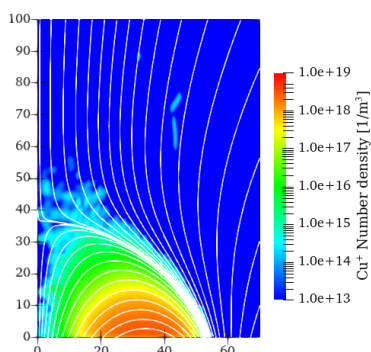


Fig.2 Distribution of Cu⁺ Number density

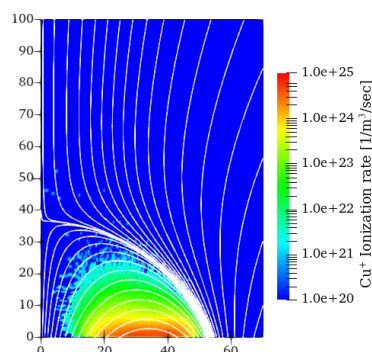


Fig.3 Distribution of Cu⁺ Ionization rate

References

- [1] C. K. Birdsall & A. B. Langdon, "Plasma Physics via Computer Simulation", McGraw-Hill, 1985.
- [2] G. A. Bird, "Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows", Oxford University Press, 1994.

水素フリーDLC 成膜用 容量結合型高周波 CO プラズマ基礎特性の数値解析 Numerical Analysis of Basic Characteristics of Capacitively-coupled RF CO Plasma for Hydrogen-Free DLC Films Deposition

千葉工業大学¹, 岐阜大学²

○(M2) 滝口 達也¹, 針谷 達², 上坂 裕之², 小田 昭紀¹

Chiba Tech¹, Gifu Univ.²

○Tatsuya Takiguchi¹, Toru Harigai², Hiroyuki Kousaka², Akinori Oda¹

E-mail: s20a4109gt@s.chibakoudai.jp

1. はじめに

CO ガスを炭素源としたプラズマ CVD 法により、水素フリーなダイヤモンドライクカーボン (Diamond-Like Carbon, 以下 DLC) 成膜を行えることが Yasuoka らの研究^[1]により明らかにされている。しかし、CO ガス由来の DLC 膜は水素を含まない一方で、膜中に酸素を含むため膜の硬さが十分に向上しない課題がある。この課題を解決するには、成膜時の基板への酸素の入射量を抑制すべく、本プラズマ中の粒子種や電子温度などのプラズマ基礎特性を詳細に把握した上でプラズマを高度に制御することが重要である。

そこで本研究では、水素フリーな高硬度 DLC 成膜技術の開発を目的として、CO ガスを用いた容量性結合型 RF プラズマの空間 1 次元流体モデルを新たに構築し、その基礎特性に関して解析を行ったので、その結果について報告する。

2. 計算条件

Fig. 1 に、本研究で構築したモデルにおける電極構成の概略図を示す。本図から、2 枚の平板金属電極 (ϕ 30mm) を 2.54 cm の間隔を空けて平行に配置し、両電極間に形成される放電空間に CO ガスがガス圧力 20 Pa で封入されており、両金属電極間に電圧振幅 250 V の電圧が印加されることでプラズマが生成されたとした。また、現実的な計算を行うために、駆動電極に -250 V のバイアス電圧を印加した。

本研究でのプラズマ解析では、数密度連続の式、ポアソンの式、電子エネルギー保存式から構成される擬似熱平衡近似に基づく空間一次元流体モデル^[2]を適用した。本モデルでは、5 種の荷電粒子種と計 23 種類の反応過程を考慮した。

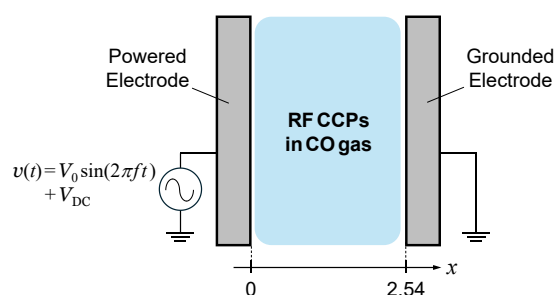


Fig. 1 Schematic diagram of electrode configuration of capacitively-coupled RF CO plasma.

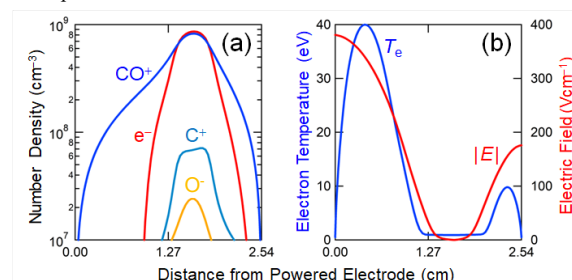


Fig.2 Spatial distributions of fundamental properties in CO plasma; (a) the charged species densities, (b) the electron temperature and electric field.

3. 結果および考察

Fig. 2 に、CO プラズマ中の(a)各粒子数密度の空間分布および(b)電子温度および電界強度の空間分布をそれぞれ示す。本図(a)から、CO プラズマを構成する支配的なイオン種は CO^+ であることがわかる。また、両図から、駆動電極に印加された負バイアスの影響により、プラズマ構成が電極間で非対称となっており、プラズマ生成領域は電極間中央から約 0.5 cm 右側に偏っている。その他結果の詳細は当日に報告する。

文 献

- [1] Y. Yasuoka *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 54, No. 1, 01AD04 (7pp) (2015)
- [2] A. Oda and H. Kousaka, *Electron. Commun. Jpn.*, Vol. 98, No. 9, pp. 31-39 (2015)

室温プラズマ CVD 法による $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 成膜過程の速度論的解析Rate theory for $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ thin film formation by room temperature PECVD横国大院理工¹ ○羽深 等¹Yokohama Nat. Univ.¹ ○Hitoshi Habuka¹

E-mail: habuka-hitoshi-ng@ynu.ac.jp, habuka-hitoshi@mbr.nifty.com

序論

室温平行平板プラズマ励起化学気相堆積 (PECVD) 法による非晶質 $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 膜の膜厚と組成を、前駆体の分圧と電流値の積からなる四次多項式により記述できることが報告[1]された。本研究ではその式を活用し、成膜過程を気相反応、表面反応とエッチングに分けて考察[2]することを試みた。

実験と解析

Fig. 1 に、平行平板 PECVD 装置と成膜条件などを示す。Al 基板 (1 cm 角) の表面をアルゴン (Ar) プラズマにより清浄化した後、モノメチルシラン (SiH_3CH_3 , MMS) と窒素 (N_2) を加えて非加熱 (室温) で 5 分間成膜した。酸素は諸前駆体 (純度 99.9999%) と反応室内の残留ガスに由来すると仮定した。膜厚と組成を X 線光電子分光 (XPS) 法により分析した。

前駆体 i の分圧 P_i と電流 I の積 ($P_i I$) の組合せの n 次多項式を用いて得られていた膜厚近似式[1]の内挿により、解析用データ組 (275 組) を抽出した。Fig. 2 のように、成膜過程が 1) 気相中間体 (SiCNOH) 生成、2) 気相中間体のラングミュア型表面吸着と表面中間体 ($^*\text{SiCNOH}$) の分解による $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 膜生成、および、3) $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 膜エッチングにより構成されることを仮定し、最小二乗法により速度定数などを決定した。諸過程の速度と速度定数は、Fig. 2 のように定義した。

結果と考察

膜厚 (Thk)、エッチング深さと成膜条件の関係を (1) 式の通りに仮定し、その各項は、(2)–(4) 式のように求められた。

$$\frac{1}{Thk + t k_{\text{Etch}} P_{\text{Ar}} I} = \frac{1}{t A \sum (P_{\text{SiH}_3\text{CH}_3} I)^i (P_{\text{N}_2} I)^j} + \frac{1}{(t k_{\text{syn}} P_{\text{Ar}} I)} \quad (1)$$

$$t k_{\text{Etch}} = 129.9 P_{\text{SiH}_3\text{CH}_3} I + 23.09 P_{\text{N}_2} I + 0.9198 (P_{\text{N}_2} I)^2 - 8.321 (P_{\text{SiH}_3\text{CH}_3} I) (P_{\text{N}_2} I) - 561.5 \text{ (nm/(Pa mA))} \quad (2)$$

$$t k_{\text{syn}} = 8.703 \times 10^4 \text{ nm/(Pa mA)} \quad (3)$$

$$t A \sum (P_{\text{SiH}_3\text{CH}_3} I)^i (P_{\text{N}_2} I)^j = 2283 P_{\text{SiH}_3\text{CH}_3} I - 313.9 P_{\text{N}_2} I + 38.52 (P_{\text{N}_2} I)^2 - 142.2 (P_{\text{SiH}_3\text{CH}_3} I) (P_{\text{N}_2} I) - 4042 \text{ (nm)} \quad (4)$$

(2) および (4) 式は、 SiH_3CH_3 と N_2 および両者の積により表され、 N_2 は 2 次多項式である。これは、中間体の生成速度と膜のエッチング速度が成膜条件に依存する様子を示している。(1) – (4) 式により、膜厚データは再現され、その相関係数 0.997 であった。

(1)–(4) 式を用いて、総成膜厚さ (膜厚 + エッチング深さ) に占める膜厚を求めたところ、Fig. 3 に示す通り、成膜された膜のうち約 90% がアルゴンによりエッチングされて失われていることが把握された。

結論

成膜挙動全体を多次多項式により近似し、その式から作成したデータセットを反応速度論に基づいて解析した。

室温平行平板 PECVD 法による $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 膜の膜厚を、気相反応、中間体の表面吸着と分解、およびエッチングの過程に分け、前駆体の分圧と電流値の積からなる項により記述することができた。主な過程には、 SiH_3CH_3 と N_2 および両者の積に Ar が関わるのが推定された。併せて、形成された膜の約 90% は、Ar エッチングにより失われることが推定された。

謝辞

信頼性の高い実験データを取得して戴いた横浜国大の川上広樹氏、堀 健太氏と渡部 亨氏に感謝します。

文献

[1] H. Kawakami, K. Hori, T. Watanabe and H. Habuka, *Mater. Chem. Phys.*, 295, 126970 (2023).

[2] H. Habuka, *Mater. Chem. Phys.*, 340, 130830.

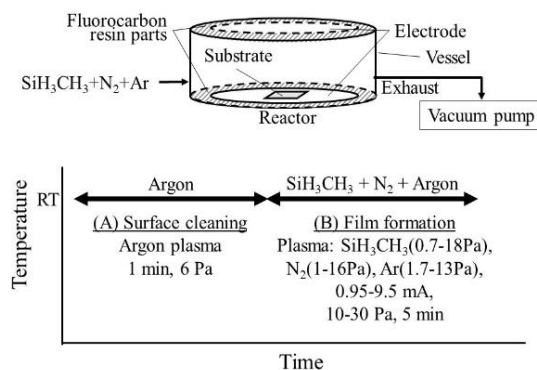


Fig. 1 PECVD reactor and film formation process.

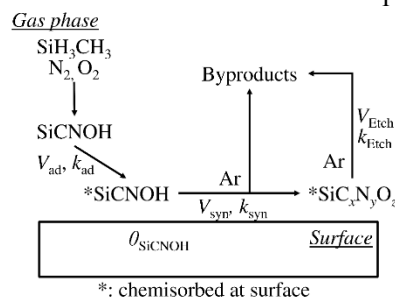


Fig. 2 Gas phase and surface processes for $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ film formation.

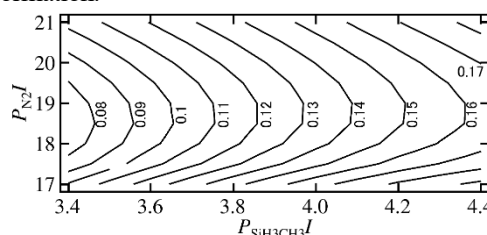


Fig. 3 Ratio of film thickness to formed total thickness ($Thk/(Thk + t k_{\text{Etch}} P_{\text{Ar}} I)$).

a-C:H/CNP/a-C:H 構造薄膜における界面の物理的・化学的特性

Physical and chemical characteristics at interface

in a-C:H/CNP/a-C:H structure films

九州大学¹, °(D2)小野 晋次郎¹, 奥村 賢直¹, 鎌滝 晋礼¹, 古閑 一憲¹, 白谷 正治¹

Kyushu Univ.¹, °Shinjiro Ono¹, Takamasa Okumura¹, Kunihiro Kamataki¹,

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における膜応力低減は、半導体製造プロセスにおいて重要な技術課題である。水素化アモルファスカーボン (a-C:H) 膜は、ハードマスク材料として広く用いられているが、高密度化や厚膜化は膜応力起因の剥離を起こす。著者らはこれまでに、2つの a-C:H 層の間にカーボンナノ粒子 (CNP) を挿入した構造により、膜応力の低減が可能であることを報告してきた[1,2]。本研究では、膜界面における物理的、化学的特性について CNP 被覆率ならびに a-C:H 膜の第 2 層膜厚依存性から議論した。

a-C:H/CNP/a-C:H 構造膜堆積には Ar+CH₄ 容量結合プラズマ CVD 法を用いた。a-C:H 膜の 1 層目は 154 nm とし、2 層目の膜厚 t_s を放電時間により制御した。CNP の堆積量も放電時間により制御し、膜表面の CNP 専有面積を被覆率 C_p とし、透過型電子顕微鏡を用いて評価した。膜応力は膜の曲率、表面粗さ形状は原子間力顕微鏡 (AFM)、膜の化学結合はラマン分光、膜付着はナノインデンテーションから評価した。

第 1 および第 2 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。Fig.1 にラマンスペクトルの第 2 層膜厚依存性を示す。Fig.1 より、CNP の有無

ならびに $C_p=8.9\%$ における t_s の増加に対してもラマンスペクトルはほとんど変化しなかった。加えて RMS 表面粗さは、 $C_p=0\%$ の場合、 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 0.6 nm、 $t_s=154$ nm のとき 0.4 nm であった。この結果は、CNP の存在は 2 層目の膜構造に影響を与えない一方、2 層目の膜のモルフォロジーに影響することを示唆している。その他の特性を含めた詳細な検討は。講演にて説明する。

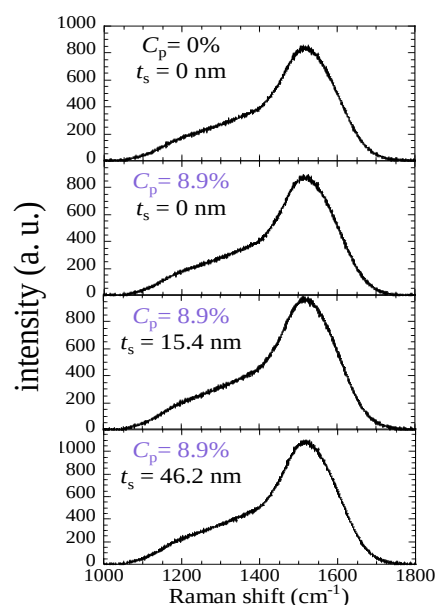


Fig1. Dependence of Raman spectra on the thickness of second a-C:H layer in a-C:H/CNP/a-C:H films.

- [1] S.H. Hwang et al., Diam. Relat. Mater. 109, 108050 (2020).
- [2] S. Ono et al., Diam. Relat. Mater. 150, 111654 (2024).

粉体ターゲットプロセスによる Fe, Mo 傾斜機能性膜の作製

Preparation of the gradient Fe, Mo element functional thin film using powder mixture target process

佐世保高専, [○]川崎仁晴¹, 佐竹卓彦^{1,2}, 池田晃裕², 佐々木徹³, 菊池崇士³

¹Nat,I Ins. Tech., Sasebo Col., ²Sojo Univ., ³Nagaoka Univ. Tech.

[○]H. Kawasaki¹, T.Satake^{1,2}, A.Ikeda², T.Sasaki³ T.Kikuchi³

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

1. はじめに

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

2. 実験装置

成膜には、図 1 に示す様な通常のスパッタリング薄膜作製装置を用いた。基板には Si を用いた。SUS304 のターゲットホルダに水素脆化効果の高いと言われる MoO_3 と Fe_2O_3 の混合粉体を用いて成膜した。雰囲気ガスとして Ar、圧力を 20Pa とし、入力 100W 成膜した。作製した薄膜は X 線光電子分光分析法 (XPS: 日本電子製: JPS9010) と同装置の Ar イオンによるデプスプロファイルを用いて解析した。

3. 実験結果

図 2 に、作製した薄膜の膜中の組成比とターゲットの混合比の関係を示している。結果から、ターゲット粉体中の $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ の組成比を制御することで、薄膜中の Mo/Fe 組成比は制御できることが示唆された。図 3 には $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ の粉体を用いて作製した傾斜機能性薄

膜の XPS 分析結果を示す。薄膜最表面は Mo が多く、基板側に進むにつれて Fe 成分が多くなる傾斜機能成膜が作製されていることが分かった。詳細は講演にて。なお、この研究の一部は、および高専－長岡技術科学大学 高専連携教育研究プロジェクト、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・研究で行われた。

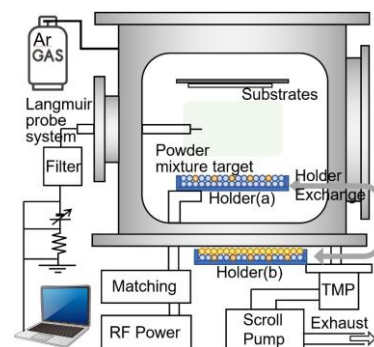


図 1 実験装置図

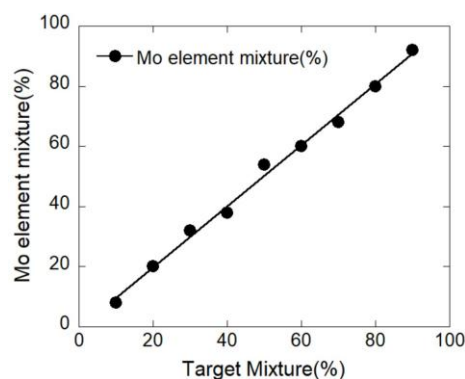


図 2 薄膜組成比のターゲット混合比依存性

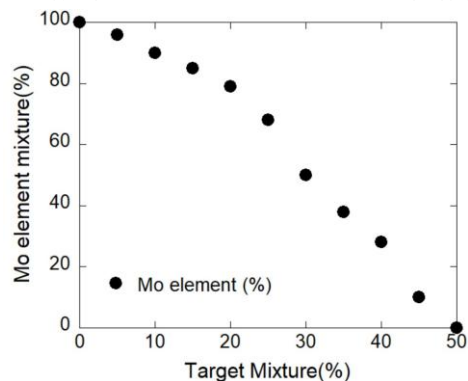


図 3 薄膜結晶性のターゲット混合比依存性

中圧スパッタリングによるナノ構造 Sn 系薄膜の作製と Li イオン電池負極への応用

Fabrication of nanostructured Sn-based thin films by medium pressure sputtering and their application to the anode of Li-ion batteries

名城大理工, [○]Y. Hasegawa, T. Ueda, K. Terada, D. Fujikake, R. Murase,
山崎稜介, 坂口浩貴, 内田儀一郎

Meijo Univ [○]Y. Hasegawa, T. Ueda, K. Terada, D. Fujikake, R. Murase,
R. Yamazaki, K. Sakaguchi, G. Uchida

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

はじめに

リチウムイオン電池(LIB)はスマートフォンや電気自動車(EV)など多岐にわたる分野で利用されており、今後はさらなる高容量化と長寿命化が求められている。本研究では、従来負極材料であるグラファイト C(理論容量 372 mAh/g)負極の代替として、約 3 倍の高い理論容量 993 mAh/g を持つ Sn に着目した。Sn は酸化すると SnO₂ になり、理論容量は 1494 mAh/g とさらに向上する。本研究では反応性スパッタリングを用いてナノ構造をもつ Sn 系薄膜を作製し、その物性や形態を評価した。さらに、実際に Sn 系薄膜を用いて LIB 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

1 インチサイズの Sn 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電体である Cu 基板上に Sn および SnO₂ 薄膜を堆積した。成膜条件として、プラズマ生成用ガスに Ar を使用し、RF 投入電力は 20 W とした。実験パラメータとして、ターゲット—成膜基板距離を $z = 10 \text{ mm}$ 、 20 mm 、 30 mm 、ガス圧力を 100 mTorr、300 mTorr、500mTorr、酸素流量を 0~0.50 sccm と変化させた。

Fig.1 に作製した Sn と SnO₂ 薄膜の断面 SEM 像を示す。Sn 薄膜では膜の上に平均粒径 18.5 nm のナノ粒子が凝集し、平均粒径 3.60 μm の凝集体が観測された。一方、SnO₂ 薄膜は、粒子の凝集が見られず、緻密なナノ

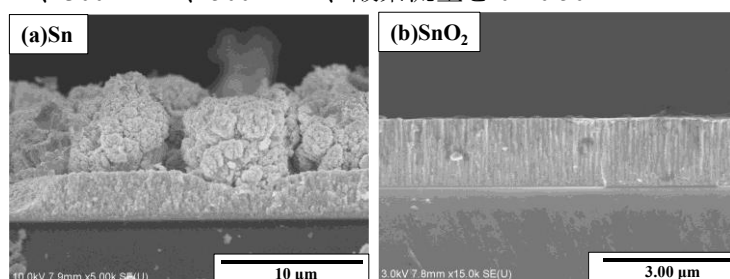


Fig.1 Cross sectional SEM images of Sn and SnO₂ film

粒子膜が観測された。Fig.2 に SnO₂ 薄膜の X 線回析パターンを示す。100 mTorr、300 mTorr で作製した膜では SnO₂ の結晶ピークが観測された。一方、高压の 500 mTorr で作製した膜ではピークが確認されず、非結晶であることが明らかになった。講演では、Sn 系薄膜の物性評価と Li イオン電池のサイクル容量特性について議論する予定である。

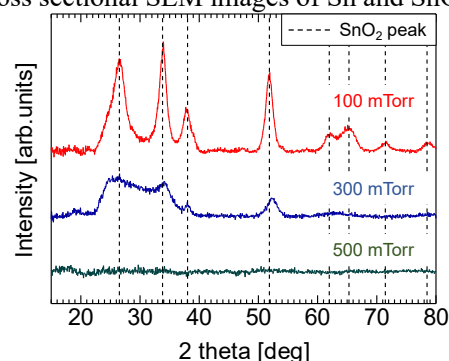


Fig.2 SnO₂ thin film XRD pattern

スパッタリングによる LiLaZrO 電解質薄膜のイオン伝導率評価

Ionic conductivity evaluation of LiLaZrO thin films

deposited in an ion sputtering process

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, 坂口 浩貴, 内田 儀一郎¹

Meijo Univ.¹, °Ryuta Murase¹, Tastuo Ueda¹, Keigo Terada¹, Yoshiyuki¹, °Daiki Fujikake¹,

°Yamazaki Ryosuke¹, °Koki Sakaguchi¹, °Giitiro Uchida¹,

E-mail: 243427033@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 を用い、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。次に RF 電力を 20 W に固定し、ターゲット基板間距離を 38、48、58 mm と変化させた。成膜後、結晶化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 時間焼成した。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。学会では、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と今後の展望についても議論する予定である。

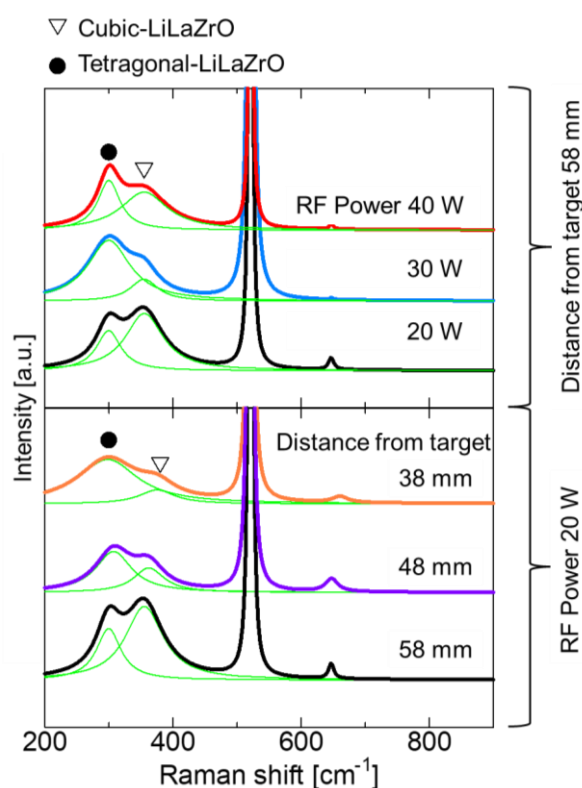


Fig.1 LiLaZrO 薄膜ラマン分光法結果

2元スパッタリングによる Ge-Si 薄膜の堆積と Li イオン電池への応用

Deposition of Ge-Si Thin Films by Dual-Source Sputtering and Application for Lithium-ion Batteries

名城大理工¹, °藤掛 大貴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, 坂口 浩貴¹, 内田 儀一郎¹

Meijo Univ.¹, °Daiki Fujikake¹, Tastuo Ueda¹, Keigo Terada¹, Yoshiyuki¹, °Ryuta Murase¹,
°Ryosuke Yamazaki¹, °Koki Sakaguchi¹, °Giichiro 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。今後も増大し続けるエネルギー需要を満たすには、従来のグラファイト負極(C)の理論容量である 372 mAh/g を超える高容量負極材料の探索が必要である。Si は理論容量が 4,200 mAh/g と非常に高容量であるが、リチウム拡散性の低さや Li との合金・脱合金反応時の体積変化の大きさから、全容量の利用が著しく制限されている。本研究では、同じく高容量材料として注目される Ge との RF マグネトロンスパッタリングを用いた複合化により、これらの問題を解消するのに最適な SiGe 活物質膜の組成と構造を検討し、Li イオン電池負極へと応用した。

実験結果

1 インチの Ge および Si ターゲットを用いた RF マグネトロンスパッタリングにより、Ge 薄膜、Si 薄膜、同時に成膜することで Ge-Si 複合薄膜を堆積した。成膜条件は、プラズマ生成ガスに Ar を使用し、真空チャンバー内圧力を 7.5 mTorr、ガス流量を 20 sccm とした。Ge 側のターゲット-基板間距離を 50 mm、RF 電力を 20 W(3.95 W/cm²)、Si 側のターゲット-基板間距離を 40 mm で一定とし、Si 側の RF 電力を 20、40、60、80 W(3.95、7.90、11.84、15.81 W/cm²)と変化させ組成比を制御した。Fig. 1 に Ge 薄膜と Si 薄膜の AFM 像を示す。20 W で成膜した Ge および 60 W で成膜した Si はどちらも凹凸を持つナノ構造薄膜であり、凹凸粒径はそれぞれ 14.9 nm、35.6 nm であった。Fig. 2 に Ge-Si 複合薄膜中組成比の RF 電力依存性を示す。Si 側への RF 電力を 20 ~ 80 W と変化させることで、Si の膜中組成比を 30 ~ 73at%まで制御することが出来た。講演では、この Ge-Si 複合薄膜の物性および Li イオン電池特性について議論する予定である。

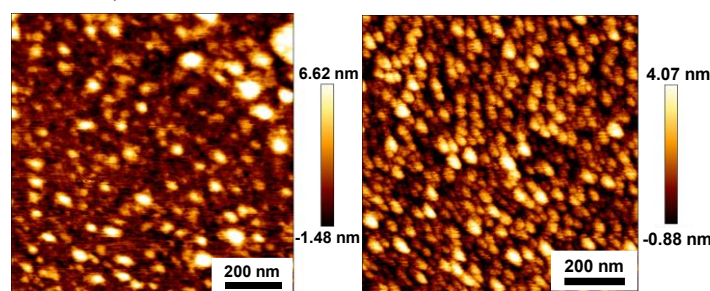


Fig.1 AFM images of Ge (right) and Si (left)

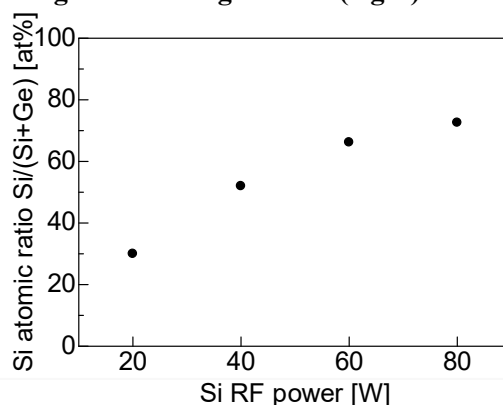


Fig. 2 Relationship between RF power of Si and composition

大気圧プラズマ CVD 法を用いた Si 系分離膜の製膜

Si-based separation membrane fabrication by atmospheric pressure plasma CVD

広大院先進理工 〇(M1) 児島 一輝, 森山 教洋, 金指 正言, 長澤 寛規

Hiroshima Univ., 〇Ikki Kojima, Norihiro Moriyama, Masakoto Kanezashi, Hiroki Nagasawa

E-mail: nagasawa@hiroshima-u.ac.jp

1. 緒言

蒸留法に代表される化学分離プロセスは、その操作に際して大量の熱エネルギーを消費するため、よりエネルギー効率の良い分離技術が求められている。他方、圧力差を駆動力とし相変化を伴わない膜分離法は、原理的に省エネルギーである。膜による分離の原理は、分子のサイズ差による分離（分子ふるい）と膜との相互作用による分離に大別される。多孔性シリカ膜は、サブナノメートルの微細孔を有する分子ふるい膜で、耐熱性や化学的安定性に優れることから、幅広い分野での応用が期待されている。しかし、ゾル-ゲル法や熱 CVD 法などの従来のシリカ膜製膜法は、高温（ $\sim 650^{\circ}\text{C}$ ）かつ長時間（数時間）の工程を要するため、生産性が低いことが課題である。そこで、我々の研究グループでは、常温常圧で高活性な反応場を形成する大気圧プラズマに着目し、シリカ膜の新しい製膜手法として大気圧プラズマ CVD 法の適用を検討してきた^{1,2)}。本発表では、Triethylsilane (TrES) を用いた製膜および反応ガス組成の影響を検討した。

2. 実験方法

支持体には α -アルミナ多孔質管を用い、その表面に $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物から成る中間層を形成し、製膜に供した。 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 中間層は、平均細孔径 1~2 nm のナノ多孔層であり、支持体表面を平滑かつ均質化することで、欠陥の無いシリカ薄膜の形成を可能とする役割を担っている。

大気圧プラズマ CVD による製膜には、Fig. 1 に示すように、ガラス管の中心に支持体と高電圧極を同心円状に配置した、誘電体バリア放電型の反応装置を用いた。前駆体である TrES は同伴ガス（Ar あるいは Ar と H_2 または CH_4 の混合ガス）とともに反応装置に供給し、製膜温度は外部加熱により制御した。得られた膜の気体透過特性は、分子サイズの異なる He（動径 0.26 nm）、 N_2 (0.364 nm)、 SF_6 (0.55 nm) を用いて評価した。

3. 結果と考察

Fig. 2 に、製膜温度 350°C 、前駆体濃度 30 ppm で作製した膜の気体透過率および透過率比の製膜時間依存性を示す。大気圧プラズマ CVD で形成されたシリカ層が透過抵抗を生じるため、気体透過率は製膜時間とともに減少した。一方で、透過選択性の指標となる透過率比は、製膜時間とともに増加し、その後、一定値に達した。これは、得られたシリカ層が分子ふるい性を有することを示しており、透過率比が一定値に達したのは、支持体全面がシリカ層で被覆されたためである。すなわち、今回検討した製膜条件では、10 min 程度で製膜が完了したものと考えられ、大気圧プラズマ CVD 法を用いることで、従来の製膜法と比較して大幅な低温化と高速化が実現可能であることが示された。また、反応ガス組成による構造制御が可能であることも明らかとなっており、大気圧プラズマ CVD 法は分子ふるいシリカ膜の新たな製膜手法として有望である。

参考文献

- 1) H. Nagasawa et al., *J. Membr. Sci.*, **524**, 644-651 (2017).
- 2) H. Nagasawa et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 35-40 (2021).

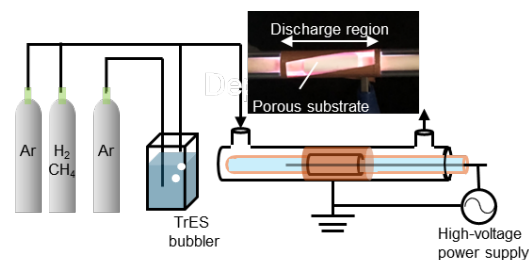


Fig.1 Atmospheric-pressure plasma-enhanced CVD equipment.

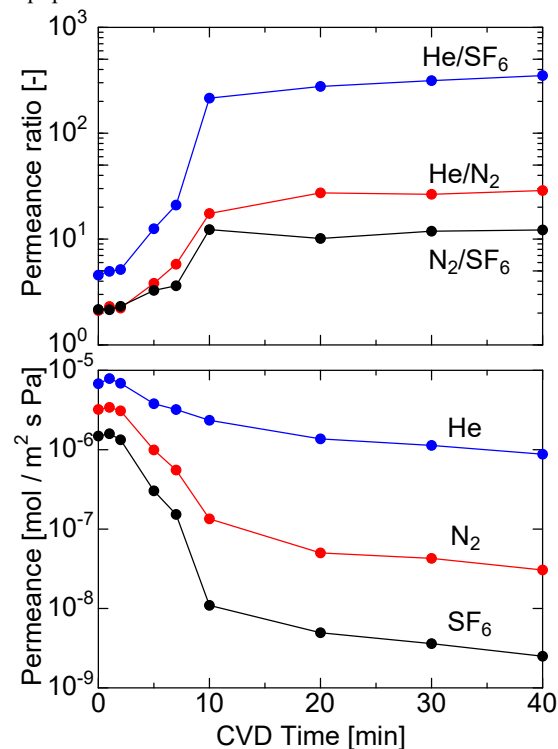


Fig. 2 Permeance and permeance ratio at 300°C as a function of CVD time.

大気圧非平衡 RF プラズマジェット処理が ポリエーテルエーテルケトン表面に与える物理・化学的影響

Physical and Chemical Effects of Atmospheric-Pressure Non-Equilibrium RF Plasma Jet Treatment on Surface of Polyetheretherketone

阪大接合研¹, 科学大生材研², 名城大理工³

○竹中 弘祐¹, 中本 壮太郎¹, 島袋 将弥², 陣田 亮哉¹, 小鍵 亮輔¹, 重森 俊祥¹, 上野 航季¹,
都甲 将¹, 内田 儀一郎³, 川下 将一², 節原 裕一¹

Osaka Univ.¹, Science Tokyo², Meijo Univ.³, °Kosuke Takenaka^{1,*}, Soutaro Nakamoto¹, Masaya Shimabukuro², Akiya Jinda¹, Ryosuke Koyari¹, Shunsho Shigemori¹, Kouki Ueno¹, Susumu Toko¹,
Giichiro Uchida³, Masakazu Kawashita² and Yuichi Setsuhara¹

E-mail: takenaka.kosuke.jwri@osaka-u.ac.jp

ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)は、高い機械的強度、300℃を超える熱安定性、ならびに腐食環境下での優れた耐薬品性を有しており、多様な用途への応用が期待されている有機材料である。PEEK は、優れた機械的特性と生体適合性を有する不活性ポリマーであることから、修復歯科、補綴歯科、歯科インプラントなどの歯科分野や、頭蓋インプラント、整形外科インプラントなどの医療分野において幅広く利用されている。さらに、生体親和性に優れた金属材料であるチタン(Ti)およびチタン合金(Ti 合金)と PEEK から構成されるハイブリッド材料は、医療機器における新たな材料として注目されている。このように、Ti/Ti 合金と PEEK といった、金属と有機材料のような構成成分が大きく異なる異種材料の接合技術の確立は、今後さらに重要性を増すと考えられる。本研究では、大気圧非平衡 RF プラズマジェットを用いた表面処理によって PEEK 表面に極性官能基を導入し、有機材料と金属との異種材料接合の実現を目指している。これまでに、自動車や航空機の構造材料として利用されているアルミニウムおよびアルミニウム合金、ならびに医療分野で用いられるチタンおよびチタン合金などの金属材料と、PEEK などのエンジニアリングプラスチックとの異種材料接合に対して、プラズマ照射が接合強度に及ぼす影響およびその接合機構の解明を進めてきた¹⁻³⁾。

本講演では、金属と有機材料との直接接合において、大気圧非平衡プラズマジェットを用いたプラズマ処理が PEEK 表面の物理・化学的状态に与える影響と、それが接合強度に及ぼす効果について報告する。また、医療用途を想定したプラズマ処理後の PEEK 表面の生体適合性に関する評価結果についても併せて報告する。

参考論文

- 1) K.Takenaka, A.Jinda, S.Nakamoto, R.Koyari, S. Toko, G. Uchida, Y. Setsuhara, Int. J. Adv. Manuf. Tech. 130, 1925–1933(2024).
- 2) K.Takenaka, A.Jinda, S.Nakamoto, R.Koyari, S. Toko, G. Uchida, Y. Setsuhara, Int. J. Adv. Manuf. Tech. 130, 903–913 (2024).
- 3) K. Takenaka, S. Nakamoto, R. Koyari, A. Jinda, S. Toko, G. Uchida, Y. Setsuhara, Int. J. Adv. Manuf. Tech. 134, 1637-1644(2024).

大気圧マイクロプラズマを用いたポリマー表面処理

Polymer Surface Modification Using Atmospheric Pressure Microplasmas

大阪公大工¹, 高知工科大² ○呉 準席¹,

(M1)谷口 文哉¹, (M1)森 優斗¹, 白藤 立¹, 八田 章光²

Graduate School of Eng., Osaka Metropol. Univ.¹, Kochi Univ. Technol.², ○Jun-Seok Oh¹,

Fumiya Taniguchi¹, Hiroto Mori¹, Tatsuru Shrafuji¹, and Akimitsu Hatta²

E-mail: jsch@omu.ac.jp

プラズマを用いたポリマーの表面改質は、ポリスチレンなどの細胞培養用のプラスチック製のフラスコやディッシュに応用され、1960年代には大気圧プラズマを用いた処理技術が確立されたことが知られている。XPS など表面分析結果から、プラズマ処理後のポリマー表面は酸化されていることが分かった。[1] プラズマ処理後のポリマーの表面にはヒドロキシ基 (—OH) やヒドロペルオキシ基 (—OOH) が形成され、結果、ポリマーの表面は水になじみやすくなると考えられている。表面酸化方法として、多くの研究で酸素 (O_2) プラズマを用いている。大気圧 O_2 プラズマはオゾン (O_3) が生成するため、 O_3 の発生量と表面エネルギー (親水化の程度) との因果関係を明確にする必要がある。

我々は複数の異なる大気圧プラズマ発生源を用いてポリマー表面の均一な親水化処理方法の研究を行ってきた。[2] 本研究では、大気圧ヘリウムマイクロプラズマジェットとオゾン発生器を用いてポリマー表面の親水化に関わる重要な因子を調査、そのメカニズムを明らかにすることを目的とする。

先ず 4 種類のポリマー (ポリスチレン, ポリエチレン, ポリプロピレン, シリコンゴム) に対してプラズマ親水化を行い、その類似性と相補性を調べた結果、すべてのポリマーに対して表面親水化が確認できた。しかし、親水化の範囲 (照射中心からの広がり) が異なることも分かった。特にポリスチレンの親水化ではと、親水化範囲が $\bullet\text{OH}$ ラジカルや $\text{O}_2\bullet$ ラジカルの到達範囲とほぼ一致していることが分かった。一方、K-I でんぷんゲルによる可視化では、より安定な O_3 を含めたすべての活性酸素による親水範囲に比べて明らかに狭いことが分かった。 O_3 照射による水接触角は 90 度から 80 度まで、10 度程度しか下がっていなかった。以上の結果から大気圧プラズマを用いたポリマー表面親水に関わる主な因子は O_3 ではなく短寿命活性酸素種であるという結論に至った。

本研究は、関西スタートアップアカデミア・コアリション事業 (KSAC) と科研費の支援を受けた。

[1] K. G. Doherty et al., Plasma Process. Polym., **10**, 978, 2013.

[2] 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 講演予稿集, 18p-A32-17, 2024.

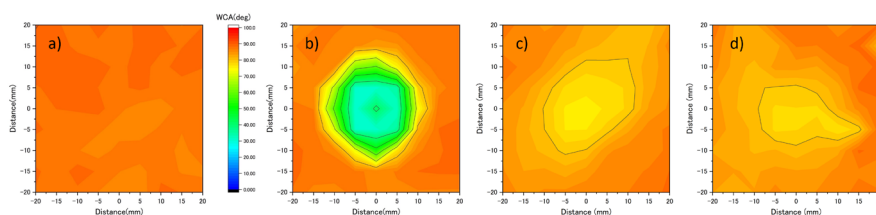


Fig. 1 2D mapping of water contact angles for polystyrene coupons
1) pristine, 2) He microplasma jet, 3) O_3 with air, and 4) O_3 with O_2 gas.

真空プラズマ表面改質を用いた PET フィルム同士の直接接合と光学特性評価

Direct Bonding of PET Films Using Vacuum Plasma Surface Modification

and Evaluation of Optical Properties

東京電機大¹, 春日電機²

○(M2) 小山 拓海¹, 杉村 智², 松浦 慶², 平栗 健二¹, 金杉 和弥¹

Tokyo Denki Univ.¹, KASUGA DENKI, INC.²,

○Takumi Koyama¹, Satoshi Sugimura², Kei Matsuura², Kenji Hirakuri¹, Kazuya Kanasugi¹

E-mail: 24kmj15@ms.dendai.ac.jp

1. まえがき

濡れ性や剛性などの要求機能を満たすために、様々な樹脂フィルムが接着剤を介して積層されている。しかし、用途によっては接着剤の耐久性や成分溶出などの課題があり、接着剤を使用しない接合技術が必要とされている。先行研究では、真空下で O₂ プラズマ表面改質を施した後、それら接合面を張り合わせて熱プレスすることで、難接合材料である 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム同士が直接接合できることが報告されている⁽¹⁾。しかしながら、各接合条件が接合力や接合体の物性に与える影響については十分に調査されていない。本研究では、PET フィルム同士の直接接合を対象に、真空プラズマ表面改質用ガスの種類と熱プレス条件が接合力と光学特性に及ぼす影響を調査した。

2. 実験方法

PET フィルム (東レ・ルミラー #50-S10) の各接合面に真空プラズマ表面改質 (O₂、N₂、Ar、CH₄) を施した後、それら接合面を大気中で接触させて熱プレスを行った。接合前の PET フィルムの表面特性は、XPS 分析、AFM 分析、濡れ性評価により確認した。接合体の接合力と分光透過率は、90℃剥離試験と UV-Vis 分析においてそれぞれ評価した。

3. 実験結果

真空プラズマ表面改質用ガスの種類を変更した場合の接合力と熱プレス温度の関係を Fig.1 に示す。未処理、CH₄ を用いたサンプルは接合力が発現しなかったものの、O₂、N₂、Ar を用いたサンプルは接合力が発現し、特に N₂ を用いた場合に効果的に接合力が向上することを確認した。詳細結果については当日報告する。

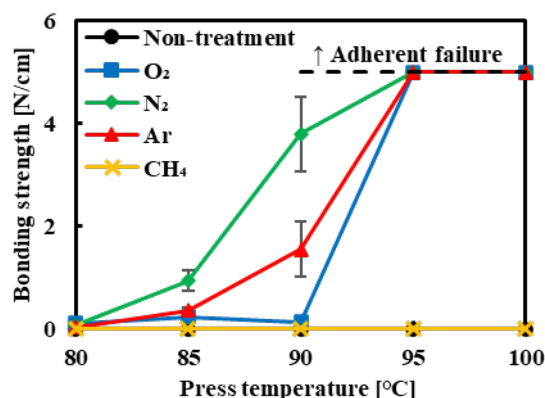


Fig.1 The result of 90 degree peel strength

謝辞

This work was partially supported by Research Institute for Science and Technology of Tokyo Denki University Grant Number Q25E-03 / Japan.

参考文献

[1] T. Endo et. Al., Composite engineering – direct bonding of plastic PET films by plasma irradiation, Procedia Engineering 171 (2017) 88 – 103

光散乱式ウェハ表面検査装置を用いたプラズマ照射半導体基板の表面ダメージ評価

Evaluation of surface damage on plasma-irradiated semiconductor substrates using a light scattering wafer surface inspection device

山梨大¹⁾, YGK²⁾, 諏訪東京理科大³⁾ ○山本悠矢¹⁾, 今井賢人¹⁾, 浅川和宣²⁾, 深津邦夫²⁾, 王谷洋平³⁾, 佐藤哲也¹⁾

Univ. of Yamanashi¹⁾, YGK Co., Ltd.²⁾, Suwa Univ. of Sci.³⁾

Yuya Yamamoto¹⁾, Kento Imai¹⁾, Kazunobu Asakawa²⁾, Kunio Fukatsu²⁾, Yohei Otani³⁾, Tetsuya Sato¹⁾

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

【研究目的】 当研究室では低速電子線誘起堆積法により Al_2O_3 を低温成膜し、界面準位密度(Dit)等の物性を調査した。この際、電子やイオン衝撃により誘起された欠陥により酸化が促進されることを明らかにした¹⁻²⁾。本講演では、プラズマプロセスを用い絶縁膜を半導体基板に堆積する際、半導体基板表面の極浅い領域(数 nm)における欠陥の面内分布を短時間に評価するための試みとして、“光散乱式ウェハパーティクルスキャナ”を用いた計測法について報告する。プラズマ照射により非晶質化もしくは酸化された回転基板にレーザ光を照射し、光散乱強度の高速マッピング測定を行い、基板ダメージ評価法/プラズマ源の均一性の簡易評価法としての有効性を検証した。

【実験】 ICP イオン銃(13.56MHz 加速エネルギー2 keV)および λ 型 ICP (27.12MHz) を用いて酸素プラズマを生起し、Ge および Si 単結晶基板に照射し酸化処理を行った。また、アルゴンイオン照射により非晶質化処理を行った。光散乱式ウェハ表面パーティクルスキャナ(YGK:YPI-MX)を用いて表面の状態評価を試みた(laser: 405nm, sampling: $\theta: 0.1, \Delta r: 0.2\text{mm}$, 計測時間約 80sec/ $\Phi 4\text{inch}$)。酸化膜と非晶質層の計測は、分光エリプソメーター (J. A. Woollam : theta-SE, RC2-U-Yk) を用いて解析した。XPS (ULVAC PHI: Genesis) により化学結合状態を、走査プローブ顕微鏡 (SPM) により表面ラフネス、さらに C-V 測定による欠陥準位密度 (Dit) について評価を行った。

【結果と考察】 ICP イオン銃により O_2/O イオンを Ge 基板 ($\Phi 2\text{inch}$) に室温で 10 分間照射した場合の光散乱二次元像を Fig.1 に示す。SE 解析から基板中心部では 6.3nm 程度の酸化膜が、外周部では 5.6nm 程度の膜厚が確認され、光散強度分布と酸化膜厚の分布が相関しており、イオンビームの強度分布が反映されていることが示された (ICP イオン引き出し電極の構造が主に反映)。同様に Si ($\Phi 4\text{inch}$) 基板に Ar^+ 衝撃した結果を Fig2 に示す (銅製マスク材 (Fig.3) : $\Phi 10\text{mm}$ 孔を基板上に設置)。孔の空いた箇所は Si 基板が非晶質化したことにより散乱強度が周囲に比べ高くなっている。基板の極浅い領域の状態 (酸化、非晶質化 (欠陥)) が敏感に光散乱強度に反映されることから半導体製造プロセスの洗浄工程で利用されるパーティクルスキャナを利用し、単結晶基板のプラズマプロセスにおける均一性や状態 (欠陥・酸化) の簡易評価法としての有効性が示唆された。

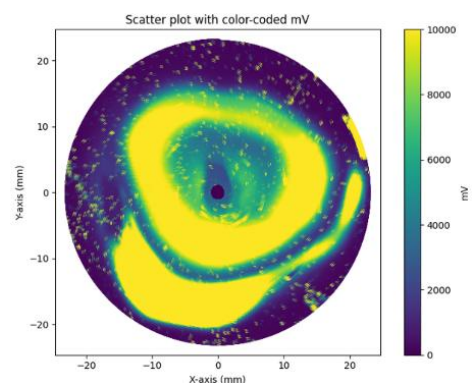


Fig.1 Light scattering image of Ge substrate ($\Phi 2\text{inch}$) after oxygen plasma oxidation.

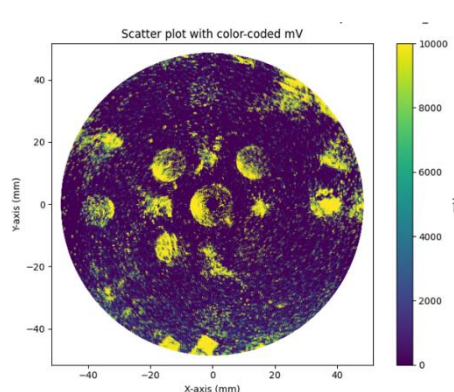


Fig.2 Light scattering image of Si substrate ($\Phi 4\text{inch}$) after Argon plasma irradiation.

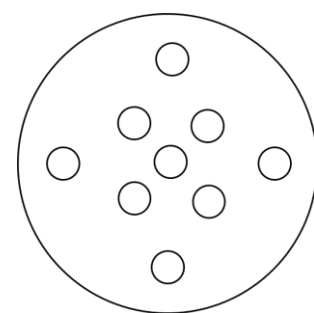


Fig.3 Pattern diagram of copper mask ($\Phi 4\text{inch}$) (hole : $\Phi 10\text{mm}$)

参考文献

- 1) 横平達哉 他, 第 70 回応物春 16p-B508-17 (2023). 2) 山本悠矢 他, 第 85 回応物秋 16p-P02-9.

PEO 処理におけるパルス電圧波形変化による影響

Effects of Pulse Voltage Waveform Changes in PEO Coatings

近大総理工^{1, *}(M1) 梅田周¹, 武村祐一郎¹

Kindai Univ.^{1, *}Syu Umeda¹, Yuichiro Takemura¹

E-mail : 2533340480t@kindai.ac.jp

1. 序論

マグネシウム及びその合金は比重が小さく、構造物材料として使用される金属材料の中で、最軽量材料であるといえる。しかし、マグネシウムは腐食しやすいなどの欠点がある。そのため、マグネシウムは表面処理などによる耐食性を向上させる必要がある。一般的な表面処理として化成処理や陽極酸化などが挙げられるが、それらの表面処理の問題点として、海辺や雨風の強い過酷な地域では腐食などの恐れがある。なので、腐食を防ぎつつ、環境に優しい PEO (Plasma Electrolytic Oxidation) 処理が注目されている。本研究で用いる PEO 処理のパルス電圧は、放電時間と非放電時間を繰り返すことでプラズマを発生する。この放電時間を増加させると膜厚が増加する研究が行われている^[1]。

本研究では放電時間の熔融熱と非放電時間の過冷却について注目し、放電時間と非放電時間を変化させて、プラズマ発光分光法および高フレームカメラによる撮影で詳細に評価をした。また、放電中の電流値を制限することでプラズマから発生する熱を抑制させた。

2. 実験方法

本研究では陽極側に試料である試料 (AZ91D)、陰極側に炭素板を固定して用意する。Fig 1 は PEO 処理の概略図を示す。水酸化カリウム (KOH) とメタケイ酸ナトリウム (Na₂SiO₃) の混合液を用意し、その混合液に試料を浸漬させ、パルス電源の放電時間及び非放電時間を変化させて実験を行った。また、処理中のプラズマの発光は分光器(浜松フォトンクス、C4760)、高フレームカメラ(Go Pro, HERO 12 Black)、用いて測定し、処理後は EPMA(日本電子株式会社、JXA-8530F)、薄膜 X 線回折装置(SmartLab3kW、リガク)の装置を用いて分析し、酸化膜の評価を行った。

3. 実験結果および考察

Fig 2 は放電時間を増加させて処理した試料の断面を EPMA で分析したときの元素マッピングである。放電時間の増加と非放電時間の減少により膜厚が増加した。これは、放電時間の増加に伴い、アークプラズマによる熱が増加し、非放電時間の減少に伴い、同一箇所の連続放電が増加したことが要因であると示唆される。

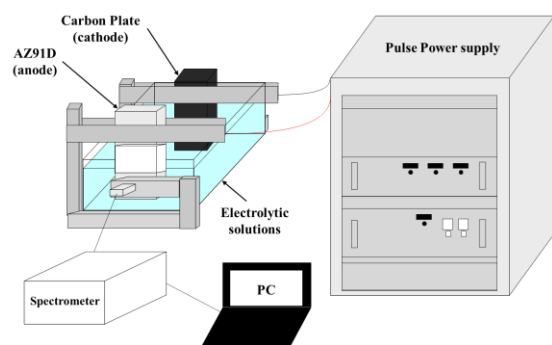


Fig 1: Schematic drawings of PEO system

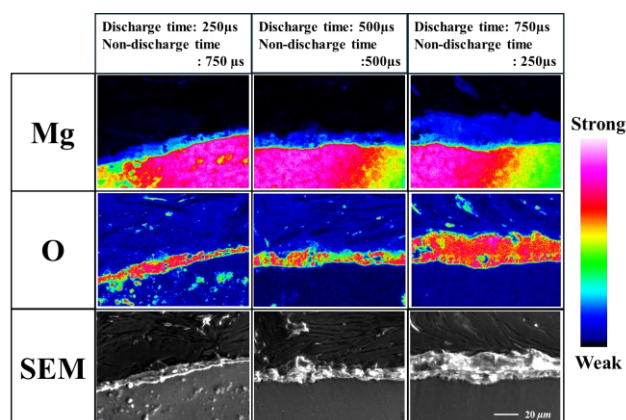


Fig 2: Element mapping for discharge and non-discharge (90 V)

参考文献

- [1] Fatemeh Hafili, et al., "Duty cycle influence on the corrosion behavior of coatings created by plasma electrolytic oxidation on AZ31B magnesium alloy in simulated body fluid", Corrosion Communications, 3, pp64-65 (2021)

Si 系およびカーボン系材料のプラズマエッチング耐性評価

Evaluation of plasma etching resistance of Si and carbon-based materials

山梨大¹⁾, 日本サムスン²⁾ ○(M1)豊田純一¹⁾, 野口恭史²⁾, 飯塚敏洋²⁾, 佐藤哲也¹⁾

Univ. of Yamanashi¹⁾, Samsung Japan Co., Toyoda Junichi¹⁾, Takafumi Noguchi²⁾, Toshihiro Iizuka²⁾, Tetsuya Sato¹⁾ E-mail: tetsu-sato@yamanashi.ac.jp

【研究背景と目的】近年、HF を用いたクライオエッチングにより、-60℃付近で NAND デバイスの RIE エッチレートが室温に比べ約 4 倍増大する報告がなされている[1]。今後エッチャントに HF が主流となると推測される。課題として、エッチングに暴露される真空内部の基材の耐腐食性や HF プラズマに対するエッチング耐性が求められる。そこで、本研究では、室温～-40℃の低温領域において、耐性が高いと推測される SiC、DLC 等のエッチレートの温度依存性について調査した。

【実験】リアクティブイオンエッチング装置(Samco 社製,Model:RIE-10NR)を用いて実験を行った。この装置のチャンバーは、Al 製で 400 mm×400 mm×170 mm の大きさを持ち、平行平板型電極の容量結合型であり、高周波電源は 13.56MHz である。チャンバー内の電極上にステージ(Si(100) Φ8 inch)を置き、サンプルの基板をその上にカーボンテープで固定し、任意の条件にて、プラズマ放電を生起し、エッチングを試みた。HF は腐食性が高く対応した設備が必要とされるため、HF の代わりに、CH₂F₂、H₂、SF₆の混合ガスを用いた。室温(20℃)と低温(-40℃)にて種々のサンプルのエッチングを行い、Si や SiO₂ のエッチレートと比較した。エッチングに耐性のある材料を見つけることを目的としている。サンプルの評価方法には、エッチレートを算出するために触針式表面形状測定装置(Dektak) (Veeco 社製,Dektak150)を用いた。

【結果と考察】-40℃におけるエッチレートは Carbon 系(DLC)が 5.6nm/min、Si 系(SiC 基板)が 6.1nm/min、Si 基板では 167nm/min となった。Carbon 系(DLC)が Si 系(SiC 基板)や Si 基板と比較してエッチレートが小さくなったのは、Si 系のサンプルは揮発性の生成物(SiF₄や SiOF₂等)を形成し、エッチングが進みやすいのに対し、Carbon 系のサンプルは生成物(CH_xF_y等)が表面に堆積し、エッチングを抑制するためであると FT-IR の観測結果から推測された。

参考文献

[1]”Beyond 10 μm Depth Ultra-High Speed Etch Process With 84% Lower Carbon Footprint for Memory Channel Hole of 3D NAND Flash over 400 Layers” Y. Kihara et. al., Symposium on VLSI Tech. and Circuit (2023).

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

[9p-N324-1~19] 8.2 Plasma deposition of thin film, plasma etching and surface treatment

[9p-N324-1]

Effects of Atmospheric Pressure Low Temperature Air Plasma-Assisted Annealing on Zinc Oxide Nanoparticles

○Naoya Takagi¹, Kawakami Retsuo¹, Yanagiya Shin-ichiro^{1,2}, Nakano Yoshitaka³, Niibe Masahito⁴ (1.Tokushima Univ, 2.pLED, Tokushima Univ., 3.Chubu Univ, 4.The Univ. of Tokyo)

[9p-N324-2]

Effect of Argon Gas Pressure on the PL Emission Intensity of R. F. Plasma Treated PTFE

○(B)Yoshiki Mogi¹, Yuichiro Kuroki¹ (1.Salesian Polytech)

[9p-N324-3]

Control of Magnetic Field Distribution around the Cathode and AlCr Cathode Spot Motion in a High-Rate Filtered Arc Deposition System

○Mirano Oneda¹, Genki Sano¹, Shogo Ochi¹, Haru Sano¹, Hirofumi Takikawa¹, Hiroaki Sugita², Takahiro Hattori², Hiroki Gima² (1.Toyohashi Univ. Technol., 2.OSG Corp.)

[9p-N324-4]

Pressure Change during Operation of High-Rate Filtered Arc Deposition System for TiN Film Preparation

○Shogo Ochi¹, Mirano Oneda¹, Hirofumi Takikawa¹, Hiroaki Sugita², Takahiro Hattori², Hiroki Gima² (1.Toyohashi Univ. Technol., 2.OSG Corp.)

[9p-N324-5]

Identification of charge trapping regions in BN/Si structures

○Naoki Oguchi¹, 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.)

[9p-N324-6]

Effect on the Internal Stress of GaN thin films deposited by reactive HiPIMS

○(M1)Koki Karikomi¹, Koo Bando², Mirei Tokiwa², Yoshihiro Ueoka², Misaki Hidehiko², Mesuda Masami², Shimizu Tetsuhide¹ (1.Tokyo Metropolitan Univ., 2.Tosoh Corp.)

[9p-N324-7]

Application of multi-short HiPIMS to DLC film deposition and its optical emission spectroscopy

○Kaito Ishikawa¹, Kenta Ozeki¹, Takashi Kimura¹ (1.Nagoya Inst. Tech.)

[9p-N324-8]

Preparation of Vanadium Oxide Film by HiPIMS with Superimposed Low-Power Pulsed Sputtering and Optical Emission Spectroscopy

○Jumpei Kinugawa¹, Shunsuke Ando¹, Takeru Korenaga¹, Takashi Kimura¹ (1.Nagoya Inst. Tech.)

[9p-N324-9]

Quantitative Evaluation of Momentum Transfer by Heavy Mass Ion bombardment using HiPIMS Synchronized Pulsed Substrate Bias

○(M1)Rina Watabe¹, Fuka Nishimura¹, Erdong Chen¹, Tetsuhide Shimizu¹ (1.Tokyo Metropolitan Univ.)

[9p-N324-10]

Control of MoS_x Anode Films by Sputtering and Their Application to Li-ion Batteries

○Koki Sakaguchi¹, Yoshiyuki Hasegawa¹, Tatuo Ueda¹, Keigo Terada¹, Daiki Fujikake¹, Ryota Murase¹, Ryosuke Yamazaki¹, Giichiro Uchida^{1,2} (1.Meijo Univ., 2.Ene.Inst.Meijo Univ.)

[9p-N324-11]

Highly efficient formation of Si thick film anodes for lithium-ion batteries using atmospheric pressure PECVD

○Koki Hiromoto¹, Afif Hamzens¹, Farrel Dzaudan Naufal¹, Koki Enomoto¹, Hiromasa Ohmi¹, Hiroaki Kakiuchi¹ (1.Univ. Osaka)

[9p-N324-12]

Effect of first growth layer in nitrogen-doped diamond film synthesis by a two-step process using plasma-enhanced chemical vapor deposition

○(M1C)Yuto Yonehara¹, Keigo Takeda¹, Mineo Hiramatsu¹ (1.Meijo Univ.)

[9p-N324-13]

Formation process of antireflection coatings for transparent substrates using atmospheric-pressure VHF plasma

○Naoto Mizusawa¹, Uon Leapheng¹, Yuki Ono¹, Hiromasa Ohmi¹, Hiroaki Kakiuchi¹ (1.Univ. Osaka)

[9p-N324-14]

Enhanced Photocatalytic Activity Induced by Plasmon Resonance of Au Nanoparticles in TiO₂/Au/TiO₂/Au Multilayer Structures

○Tomoya Inoue¹, Yuki Miyaji¹, Retsuo Kawakami¹, Shin-ichiro Yanagiya^{1,2}, Akihiro Shirai^{2,3}, Pankaj Koinkar¹, Akihiro Furube^{1,2}, Yoshitaka Nakano⁴, Masahito Niibe⁵ (1.Tokushima Univ., 2.pLED, Tokushima Univ., 3.Tokushima University, 4.Chubu Univ., 5.The Univ. of Tokyo)

[9p-N324-15]

Investigation of structural changes in gate stack interfaces induced by post-radical treatment for nanosheet channel transistors

○Mizuki Yano¹, Honoka Kido¹, Ryoma Yukiya¹, Hiroki Kondo¹ (1.Kyushu Univ. ISEE)

[9p-N324-16]

Effect of nitrogen radical post-treatment on degradation of high-k gate dielectrics induced by constant current stress

○(M1)Honoka Kido¹, Mizuki Yano¹, Ryoma Yukiya¹, Hiroki Kondo¹ (1.Kyushu Univ. ISEE)

[9p-N324-17]

Evaluation of Plasma-Induced Damage to PE-CVD SiO₂ Films by Polarity-Dependent Leakage Current Measurement

○(M1)Kei Seki¹, Shunya Kuronuma¹, Keiichiro Urabe¹, Koji Eriguchi¹ (1.Kyoto Univ.)

[9p-N324-18]

Plasma-induced defects ~Aspect-ratio effects in contact hole etch~

○Shota Nunomura¹, Takuya Kikuchi², Haruka Suzuki², Hirotaka Toyoda² (1.AIST, 2.Nagoya Univ.)

[9p-N324-19]

Plasma-induced defects ~cryogenic HF plasma etching of SiO₂~

○Shota Nunomura¹, Yusuke Imai², Shih-Nan HSIAO², Takayoshi Tsutsumi², Masaru Hori²
(1.AIST, 2.Nagoya Univ.)

酸化亜鉛ナノ粒子への大気圧低温空気プラズマ支援アニーリング効果 Effects of Atmospheric Pressure Low Temperature Air Plasma-Assisted Annealing on Zinc Oxide Nanoparticles

徳島大理工¹, 徳島大 pLED², 中部大³, 東京大物性研⁴

○(M1)高木 尚哉¹, 川上 烈生¹, 柳谷 伸一郎^{1,2}, 中野 由崇³, 新部 正人⁴

Tokushima Univ.¹, pLED, Tokushima Univ.², Chubu Univ.³, The Univ. of Tokyo⁴

○Naoya Takagi¹, Retsuo Kawakami¹, Shin-ichiro Yanagiya^{1,2},

Yoshitaka Nakano³, Masahito Niibe⁴

E-mail: takagi.naoya@ee.tokushima-u.ac.jp

1. 背景と目的

有機汚染物質を分解する光触媒材料として、抗菌性を有するZnOナノ粒子が注目されている。しかしながら、光励起キャリアの再結合率が高く、光触媒活性が実用上求められる性能に達していない。先行研究において、TiO₂ナノ粒子に大気圧低温O₂プラズマ支援アニーリング(PAA)を行うことにより、光触媒活性が向上した。しかしながら、ZnOナノ粒子についてもPAA処理が有効なのか不明である。

本研究は、グリーンテクノロジーの観点から、雰囲気空気を原料ガスとするPAA法により、ZnOナノ粒子の光触媒活性が向上するのか明らかにしたことを報告する。

2. 実験方法

大気圧低温空気プラズマは、電極間隔0.3 mm, 印加電圧2 kV, 周波数25 kHzで生成した。誘電体バリアにはマグネシア (MgO) を使用し、試料台の温度を300 °Cに保ちながらPAAを行った。処理時間は1時間とした。ZnOサンプルは、1.25×1.25 cm²に切り出したガラス基板に、純水とZnOナノ粒子を混合した分散液を100 μL塗布し、自然乾燥させ作製した。ZnOの光触媒活性は、メチレンブルー (MB) 色素分解で評価した。暗所で1時間静置しMB色素をサンプルに吸着させた後、405 nm LEDで照射した。

3. 結果と考察

大気圧低温空気PAA処理したサンプルは、未処理サンプルに比べ、約2倍のMB分解能力が得られた (Fig. 1)。一方、空気プラズマのみ、または熱処理のみを行った場合、分解能力の向上はほとんど見られなかった。更に、光照射下での導電率測定では、PAA処理サンプルが高い光励起導電率を示した (Fig. 2)。これは、光照射により励起キャリア濃度が増加したことを

示唆する。これらの結果から、光分解能の向上は、PAAによりZnO表面に酸素空孔準位が形成され、これに光励起電子がトラップされて電荷分離が促進されたためと考える。

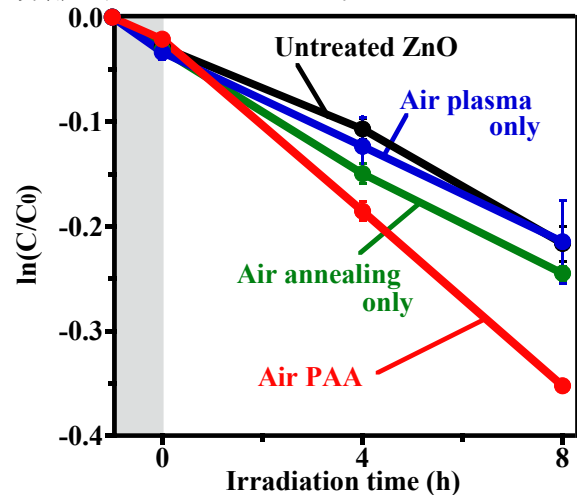


Fig. 1. MB decomposition of untreated, plasma-only-treated, annealing-only-treated, and PAA-treated ZnO NPs under 405 nm LED irradiation. The gray portion represents the results obtained without light irradiation.

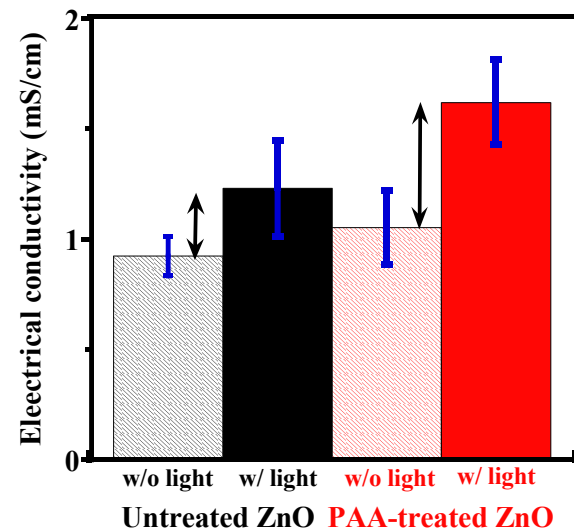


Fig. 2. Electrical conductivities of pristine ZnO NPs and PAA-treated ZnO NPs in the presence and absence of light irradiation.

R. F. プラズマ処理を施した PTFE の PL 発光強度に及ぼす Ar ガス圧の影響

Effect of Argon Gas Pressure on the PL Emission Intensity

of R. F. Plasma Treated PTFE

サレジオ高専, °(B) 茂木 良樹, 黒木 雄一郎

Salesian Polytechnic, °Mogi Yoshiki, Kuroki Yuichiro

E-mail:kuroki@salesio-sp.ac.jp

1. はじめに

フルオロカーボン材料の 1 つである PolyTetraFluoroEthylene (PTFE) は、フッ素原子と炭素原子で構成された高分子材料である。また低誘電率、低誘電正接という特徴から高周波基板への応用が検討されている。この材料の接着性は極めて低いため、回路形成のための銅膜を密着するための手法としてプラズマ処理やプラズマ処理+表面グラフト重合などが注目されている[1,2]。我々の研究室では、プラズマ処理による接着性の改善に着目し、プラズマ処理を施した PTFE における接着強度の向上を報告してきた[3]。接着前の段階でプラズマ処理の効果を評価する必要がある。その手法として、従来は接触角法が用いられてきた。しかし接触角法は測定時に試料を取り出し表面に水を滴下する必要がある。そこで我々の研究室では、各種プラズマ処理における非破壊かつ迅速なプロセスモニタとして、フォトルミネッセンス:PL を応用することを検討している。これまでに、マイクロ波プラズマを用いて処理を施した PTFE の発光強度が増加することを報告してきた[4]。本研究ではプラズマ発生時の Ar ガス圧が異なる条件で R. F. マグネトロンプラズマ処理を施した 2 種類の PTFE の発光強度を測定し比較を行った。

2. 方 法

メーカーの異なる厚さ 2mm の PTFE 板(ニチアス製: #9000-s、モノタロウ製: 型番不明)を 20×60mm に切断した。その後アセトン、プロパノールの順でそれぞれ 10 分間超音波洗浄を行い、24 時間以上乾燥させた。洗浄した試料に対して Ar ガス圧を 1、10、100Pa として、それぞれ 100W で R. F. プラズマ処理を 15 分施した。その後 He-Cd レーザーの 325nm 線を励起源として PL 測定によって発光特性を評価した。

3. 結果と考察

いずれの PTFE 試料も、プラズマ処理前に波長 450nm にピークを有する発光が確認された。モノタロウ製 PTFE 試料において、プラズマ発生時の Ar ガス圧を 1Pa とした場合に発光強度

が低下した。ニチアス製では Ar ガス圧 1Pa では発光強度に大きな変化は見られなかった。一方、10 と 100Pa はどちらも発光強度の増加がみられ、100Pa の方が高い値を示した。図 1 に Ar ガス圧を 100Pa としてプラズマ処理を行ったニチアス製 PTFE の発光スペクトルを示す。(700nm 付近の*で示された2つの鋭いピークは励起源によるものであり試料の発光とは無関係)。

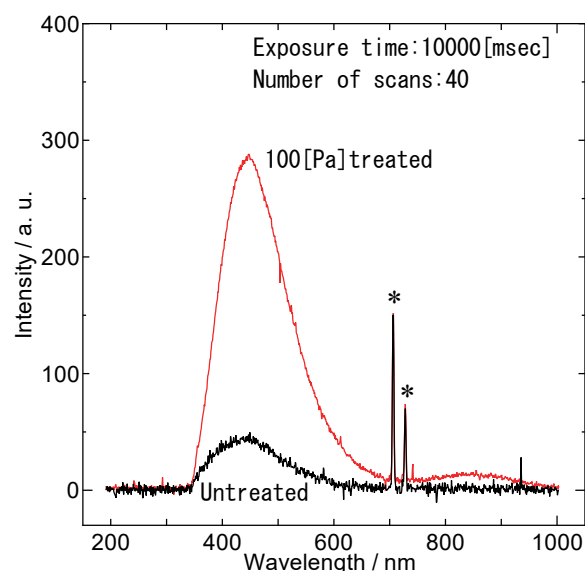


図 1 ニチアス製 PTFE の発光スペクトル

アルゴンガス圧が 1 から 100Pa の間では、圧力の増加に伴いイオンと電子の分離が促進され、プラズマ密度が高くなったと考えられる。それによりフッ素の脱離が促進され、炭素同士の 2 重結合が作られ、 π 共役系を形成しこれにより π - π^* 遷移サイトが増大し、発光強度が増加したものと考察した。

文 献

- [1] 大久保 雅章, 田原 充大, 日本接着学会誌, 46, 3 (2010)
- [2] 大久保 雄司, 表面技術, 70, 2 (2019)
- [3] 中山 真斗, 坂口 雅人, 加藤 聖隆, 黒木 雄一郎, 応用物理学会秋季学術講演会, 12, 102, 2 (2021)
- [4] 井西峻梨, サレジオ工業高等専門学校 (2023)

高速フィルタードアーク蒸着装置における 陰極近傍磁界分布の調整と AlCr 陰極点運動 Control of Magnetic Field Distribution around the Cathode and AlCr Cathode Spot Motion in a High-Rate Filtered Arc Deposition System

豊橋技科大¹, オーエスジー (株)²

大根田 みのり¹, 佐野 絃貴¹, 越智 将伍¹, 佐野 春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 Corp.²

°Mirano Oneda¹, Genki Sano¹, Ochi Shogo¹, Haru Sano¹, Hirofumi Takikawa¹,

Hiroaki Sugita², Takahiro Hattori², Hiroki Gima²

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

1. はじめに

真空アーク蒸着法は、金属窒化物膜等の成膜に利用されている。我々は、同法を用いて形成した金属窒化物膜の品質向上のため、ドロップレットの飛行を制限するフィルタードアーク法¹を採用しつつ、生産性確保のため陽極自体でプラズマ輸送磁界を発生させる HR-FAD (High-Rate Filtered Arc Deposition)²⁾の開発を進めている。これまで、TiN 膜形成に対して同装置の有効性を明らかにしてきた²⁾。同装置の性能を左右する重要な技術の一つは、原料蒸発源である陰極点の運動制御である。制御の意図は2つある。一つは、安定した連続運転に向け、陰極点が常に陰極面上に存在するようにすることである。もう一つは、陰極点の過熱を防ぎ、ドロップレット放出量を削減することである。これらを実現する手法としてステアド (Steered arc) 法がある。これは陰極表面に適切な磁界分布を印加し、陰極点運動を制御するものである。円形表面陰極場合、陰極点を陰極表面上で円運動させる場合が多い。本研究では、陰極表面の磁界分布の調整法を検討した。

2. 実験方法

本研究で用いた装置²⁾は、真空装置外の大気圧側に二つの磁石を設けている。一つは陰極後方の永久磁石、もう一つは陰極の外周に相当する位置に配置した円筒型の電磁石である。陰極表面上の磁界分布 (磁束密度分布) はこれらの合成磁界となる。従って、後方永久磁石の半径および長さや連結数、外周電磁石へ流す電流が磁界分布を調整する変数である。今回の実験では、基板方向に向かって次のような極性とした。後方永久磁石：N、外周電磁石：S、コイル陽極：N。陰極は円形 AlCr (直径 100 mm) とした。陰極近傍の磁束密度分布を3軸テスラメータ (LakeShore, F71) で計測した。

3. 実験結果と考察

後方永久磁石にネオジム ($\phi 19L9$) を用いた場合の陰極近傍の磁束密度分布の計測結果を Fig.1 に示す。外周電磁石の電流 I_{OC} が 0 A

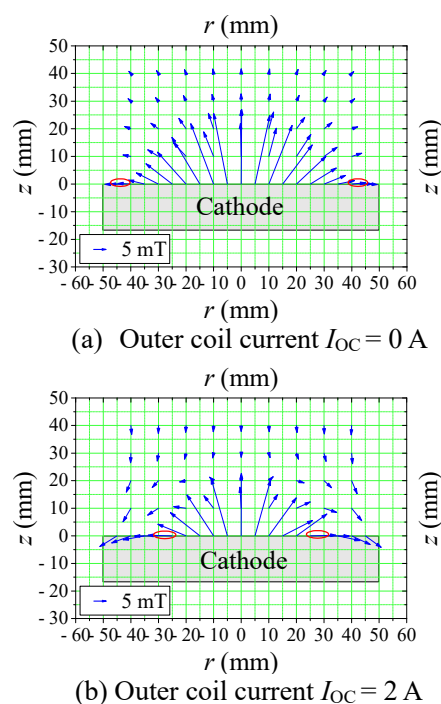


Fig.1. Distribution of magnetic flux density around cathode.

の場合、陰極中心では磁束密度は軸方向のみで $B_{z@r=0}=27$ mT、陰極面上において $B_z=0$ mT になる位置 $R_{@B_z=0}$ (陰極点走行想定半径) は陰極中心から約 40 mm の位置である。これに対し、 $I_{OC}=2$ A の場合、電磁石で逆極性の磁界を発生させるため、 $B_{z@r=0}=22.6$ mT と減少し、 $R_{@B_z=0}=30$ mm 弱と小さくなった。このことから、電磁石の電流を大きくすることで、陰極点の走行半径を小さくできると考えている。発表では AlCr 陰極の陰極点運動も示す。

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の共同利用機器を利用した。

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**, S11012 (2023).

TiN 膜高速生成用真空アーク蒸着システムにおける放電時の圧力変化 Pressure Change during Operation of High-Rate Filtered Arc Deposition System for TiN Film Preparation

豊橋技科大¹, オーエスジー (株)²

○越智 将伍¹, 大根田 みのり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 Corp.²

○Shogo Ochi¹, Mirano Oneda¹, Hirofumi Takikawa¹,

Hiroaki Sugita², Takahiro Hattori², Hiroki Gima²

E-mail: ochi.shogo.zl@tut.jp

1. はじめに

TiN 膜は、高密度、高密着性、優れた延性や潤滑性、高い化学的安定性などの特徴を有することから、切削工具などの保護膜として広く用いられている。工業生産上、TiN 膜成膜には主に真空アーク蒸着 (VAD) 法が用いられる¹⁾。我々は、コイル陽極を用いてプラズマを電磁的に効率よく輸送する HR-FAD (High-Rate Filtered Arc Deposition) の開発を進めている²⁾。また、TiN 膜は特徴的な金色をしており、装飾用途として需要も高い。そのため我々は現在、同装置を用いた TiN 膜形成において、膜質に及ぼす圧力の影響の把握を進めている。

蒸着用真空アーク放電において、チャンバ内の圧力は、一定の N₂ ガスを導入して設定した圧力からアーク点弧後に変化する。これは、まず、陰極材料の蒸発に伴ってチャンバ内の分子量が一旦瞬時的に増え、その後 TiN 膜の形成に伴って N₂ 分子と蒸発 Ti が基板やチャンバ壁に固体として吸着される現象に関係する³⁾。このような挙動を開発装置においても把握しておくのは重要である。本研究では、ガス導入流量を変えた場合の圧力変化の様子や、運転可能な圧力と流量との関係を把握することにした。

2. 実験方法

実験条件は、陰極: Ti, 後方磁石: フェライト $\phi 20L15 \times 2$, 外周電磁石電流: 2A, アーク電流: 100 A, 導入ガス: N₂, 流量: 20 sccm, 40 sccm, 70 sccm, 設定圧力: 0.2~1 Pa とした。コンダクタンスバルブ (CV) 開度によって圧力を自動制御するモードを用いた。

3. 実験結果と考察

Fig. 1 に、電源出力電圧、アーク電流、コンダクタンスバルブ (CV) 開度、圧力の時間変化を示す。データサンプリング速度はおよそ 1 s 程度であり、高速ではない。まず、圧力 70 sccm の場合についてみる。サンプリングが遅いため、アーク点弧直後の圧力増加は見られなかった。点弧後、圧力が一旦減少するものの CV 開度が小さくなり、装置の排気速度を下げることで圧力が 1 s 程度で設定値に戻った。40 sccm の場合も同様であった。ただし、圧力減少が大

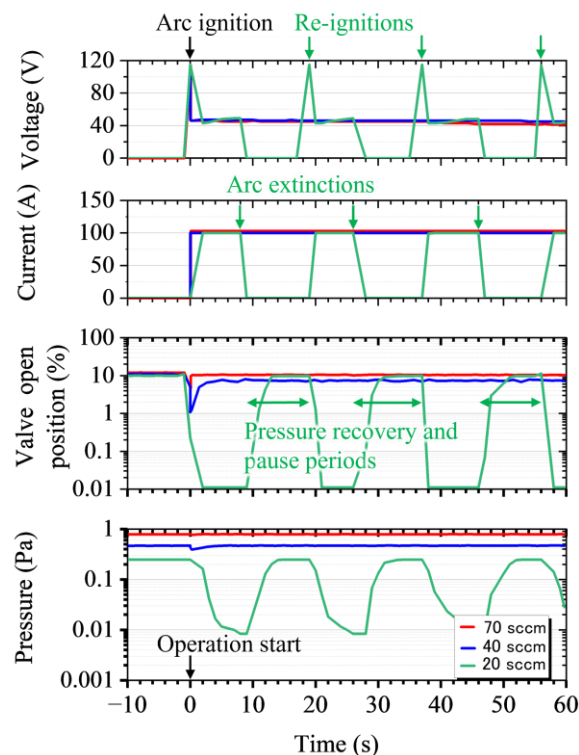


Fig. 1. Time changes of voltage, current

きいため、設定圧力への回復には 8 s 程度要した。これらに対し、20 sccm の場合、点弧後、圧力が急激に減少し、アークが消弧した。消弧後圧力が初期圧力に戻ったのち、自動再点弧を行った。その後、同じような挙動を繰り返した。

以上の結果から、今回行った実験条件で安定した TiN 膜の成膜を実現するためには少なくとも 20 sccm より多い N₂ ガス流量が必要であることがわかった。

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の共同利用機器を利用した。

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)
- 3) 井上, 滝川, 榊原: 電学論 A, **116**, 424 (1996)

BN/Si 構造における電荷捕獲領域の同定

Identification of charge trapping regions in BN/Si structures

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, ○小口 尚輝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,

○N. Oguchi¹, Y. Asamoto¹, M. Noma², S. Hasegawa³, M. Yamashita⁴, K. Urabe¹, and K. Eriguchi¹

E-mail: oguchi.naoki.56e@st.kyoto-u.ac.jp

【はじめに】窒化ホウ素(BN)は複数の結合構造(sp^2 , sp^3 結合)を取りうる材料である。 sp^3 結合相の立方晶窒化ホウ素(c-BN)は高硬度ならびに化学的安定性を有している[1]。これまでイオン照射を用いた様々な c-BN 膜作製手法が提案されてきた[2]。これらの手法では、基板上に配向性のない sp^2 結合からなる層が形成された後、配向した sp^2 結合からなる層が形成されることがわかっている。そしてこれら遷移層の形成を経て、c-BN 層が成長する[3]。我々は、BN 膜作製手法として、反応性プラズマ支援成膜(RePAC)法を提案してきた[4]。この手法により、様々な相からなる BN 膜が作製できる。また、これら BN 膜は電気的ストレス下において電荷を捕獲することがわかっている[5]。制御された c-BN 膜作製には、特に遷移層領域での電荷捕獲機構の理解が必須である。本研究では、遷移層を含む BN 膜を作製し、電気特性解析から電荷捕獲領域の同定を試みた。

【実験】RePAC 法の概要を Fig. 1(a-1)に示す。ホウ素(B)の電子ビーム蒸着と真空アーク放電による Ar/N₂ プラズマの組み合わせにより、B や N ラジカル、各種イオンを供給している。本研究では、電子ビーム電流は 250 mA、ガス圧力は 0.03 Pa、Ar/N₂ 混合比は 1:1、電極間電圧は 80 V、放電電流は 6.0 A とした。Si 基板上に sp^2 結合相 BN 膜(BN_{sp2})を成長させた構造(Series A: BN_{sp2}/Si)、ならびに 30 nm 程度の BN_{sp2} を有する構造(Ref.)上に続けて sp^3 結合相 BN 膜(BN_{sp3})を成長させた構造(Series B: BN_{sp3}/BN_{sp2}/Si)を作製した。BN_{sp3} は自己直流バイアス|V_{dc}| = 110 V で作製した(Fig. 1(a-2))。物理膜厚は走査型電子顕微鏡(SEM)観察から算出した。なお、作製した BN 膜の結合状態をフーリエ変換赤外分光光度計により評価し、Series A は sp^2 結合相のみ、Series B は sp^2 結合相および sp^3 結合相を有することを確認した。電子ビーム蒸着で作製した Al 電極からなる Al/BN/Si 構造の電気容量-電圧特性(C-V)を測定し、そのフラットバンド電圧(V_{FB})を算出した。

【結果および考察】Fig. 1(b)に実験で得られた Ref.の C-V 曲線と理想曲線[6]を示す。V_{FB} のシフトから BN 膜中または界面での捕獲電荷の存在[7]がわかる。Fig. 1(c)に Ref.および Series A, B における V_{FB} の全 BN 膜厚(d_{BN})依存性を示す。Series A では d_{BN} 増加に伴い V_{FB} が線形に減少している。これは、BN_{sp2}/Si 界面に正電荷(+Q_A)が存在することを示している。一方で、Series B では d_{BN} 増加に伴い V_{FB} が線形に増加している。また、各直線(V_{FB}- d_{BN})が $d_{BN} = 30$ nm 付近で交差している。Series B でのこの領域は、イオン照射による sp^3 結合相の核形成が始まる領域である。これらの結果から、BN_{sp3}/BN_{sp2} 界面に|+Q_A| < |-Q_B|を満たす負電荷-Q_Bが存在することがわかる(Fig. 1(d))。我々は、同定された極性の異なる捕獲電荷は各界面でのネットワーク構造上の欠陥を反映したものであり、捕獲電荷解析により BN/Si 構造における局所構造変化が解析できると考えている。

【おわりに】遷移層を含む様々な BN 膜を作製し、C-V 測定から電荷捕獲領域を同定した。各界面において極性の異なる電荷捕獲領域が存在することがわかった。本研究で示したアプローチは、c-BN 膜形成における局所構造変化の理解と c-BN 膜構造設計に有用である。

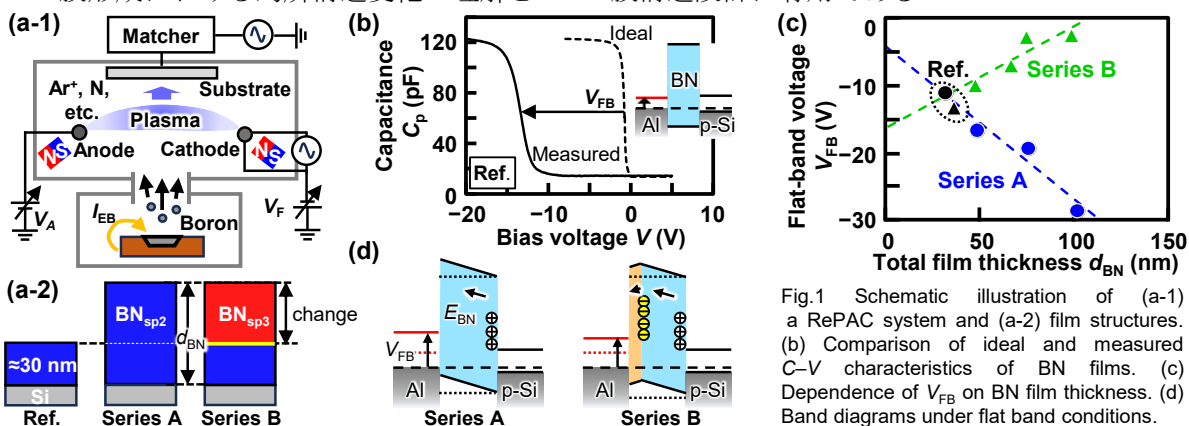


Fig.1 Schematic illustration of (a-1) a RePAC system and (a-2) film structures. (b) Comparison of ideal and measured C-V characteristics of BN films. (c) Dependence of V_{FB} on BN film thickness. (d) Band diagrams under flat band conditions.

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

参考文献 [1] C. B. Samantaray and R. N. Singh, Int. Mater. Rev. **50**, 313 (2005). [2] T. Yoshida, Diamond Relat. Mater. **5**, 501 (1996). [3] D. J. Kester *et al.*, Diamond Relat. Mater. **3**, 332 (1994). [4] T. Matsuda *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **61**, S11014 (2022). [5] Y. Asamoto *et al.*, J. Appl. Phys. **137**, 105301 (2025). [6] S. M. Sze and Kwok. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, Hoboken, NJ, 2006) 3rd ed. [7] M. Z. Karim *et al.*, Surf. Coat. Technol. **60**, 502 (1993).

反応性 HiPIMS 法による GaN 薄膜形成と内部応力への影響

Effect on the Internal Stress of GaN thin films deposited by reactive HiPIMS

都立大院 SD¹, 東ソー(株)² ○(M1) 苅込 香希¹, 板東 廣朗², 常盤 美怜², 上岡 義弘²,
三崎 日出彦², 召田 雅実², 清水 徹英¹

Tokyo Metropolitan Univ.¹, Tosoh Corp.², °Koki Karikomi¹, Koo Bando², Mirei Tokiwa²,
Yoshihiro Ueoka², Hidehiko Misaki², Masami Mesuda², Tetsuhide Shimizu¹

E-mail: simizu-tetuhide@tmu.ac.jp

本研究では、大電力パルスマグネトロンスパッタリング (HiPIMS) 法により成膜された窒化ガリウム (GaN) 薄膜における内部応力変化に影響を与える要因を検証した。HEMT などのパワーデバイスの用途において、安価で熱伝導性に優れた Si 基板上への GaN ヘテロエピタキシャル成長が注目されている。しかし、GaN と Si 基板の格子定数および熱膨張係数に差があることにより、MOCVD 成膜時に引張応力が生じ、薄膜に割れや反りが生じてしまう。そこで、RF スパッタリングにより圧縮応力を付与した GaN 膜をバッファ層として導入することで、引張応力を軽減する手法が報告されている¹。一方、本手法で得られる圧縮応力は約 0.7 GPaにとどまり、引張応力の緩和には不十分である。これに対して本研究では HiPIMS 放電時に生成される希ガスイオンの高エネルギー衝撃による圧縮応力の付与に着目した。

本研究では、HiPIMS による成膜時の放電特性を明らかにするため、HiPIMS 放電中に生成される各イオンの運動エネルギーを、飛行時間型イオン質量分析計 (E-TOFMS) を用いて分析した。ピーク電流密度を 0.2 から 0.9 A/cm² に増加させることで、Ga⁺、N⁺、Ar⁺ のイオン流束および高エネルギーイオンが増大する傾向が確認された (Fig. 1)。これに基づき、異なるピーク電流密度および基板バイアス電圧下における GaN 薄膜の成膜実験を実施した。その結果、ピーク電流密度および基板バイアス電圧の増加に伴い、圧縮応力が最大 4.4 GPa へと増大する傾向が得られた。以上の結果およびイオン質量分析による結果に基づいて、GaN 薄膜内における内部応力増大のメカニズムについて議論された。

<参考文献>

- 1) Y. Ueoka, Y. Suemoto, M. Kiuchi, T. Takahashi, M. Shimizu, M. Mesuda, Fabrication and Characterization of Epitaxial Film on Si Substrate with GaN Sputtering Target (2021).

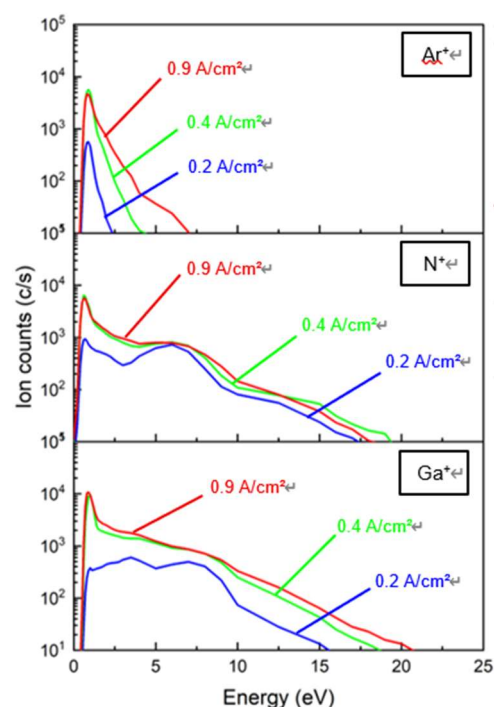


Fig. 1 Time averaged IEDF of Ga⁺, Ar⁺, N⁺ ions at different peak current densities of 0.2 A/cm², 0.4 A/cm² and 0.9 A/cm²

マルチ短パルス HiPIMS の DLC 成膜応用と発光分光測定

Application of multi-short HiPIMS to DLC film deposition and its optical emission spectroscopy

名工大院工¹ ○(M1)石川開大¹, 尾関健太¹, 木村高志¹

Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology¹

○Kaito Ishiawa¹, Kenta Ozeki¹, Takashi Kimura¹

E-mail: k.ishikawa.881@stn.nitech.ac.jp

はじめに ダイヤモンドライクカーボン(DLC)薄膜はグラファイト結合(C-Csp²結合)とダイヤモンド結合(C-Csp³結合)を併せ持つ非晶質カーボン膜である。高硬度 DLC 薄膜の作成には、適切なエネルギーを持つカーボンイオンの薄膜への入射が求められており、一つの方法として HiPIMS (High power impulse magnetron sputtering) 方式が提案されている。しかしながら、従来の HiPIMS 方式では、高硬度化に十分なスパッタカーボン原子のイオン化率は達成できておらず、我々はイオン化率の向上を目的としたマルチパルス方式を提案している[1]。本研究では、マルチパルス HiPIMS 方式での DLC 成膜およびマルチパルス HiPIMS プラズマの発光分光測定を行ったので報告する。

実験 内径 150mm、高さ 220mm の円筒形チャンバー内に、Ar ガスを流入させ、容器内の圧力を 0.3、0.6Pa に設定した。直径 80mm のカーボンターゲットとチャンバー間にパルス電圧を印加し、パルス数 N を 7 とした時に流れるターゲット電流を図 1 に示す。ここでは、パルス幅を 10 μ s、ピーク電流値を 40A に設定し、実験ではパルス数とパルス間隔を変化させた。また、ターゲットより 75mm の位置に設置した基板には-100V を印加した。平均電力を 80W になるように繰り返し周波数を設定し、60 分間成膜を行った。

結果及び検討 図 2 に XRR 測定から求めた DLC 薄膜の膜密度 ρ とパルス数 N の関係を示す。0.3 Pa で作成された膜の密度は 0.6 Pa で作成した場合に比べ高くなっており、いずれの条件でも N が 3 もしくは 4 で最大となる傾向を示した。基板に入射する電流も同様な傾向であり、イオン入射と膜密度に相関があることが推察できた。発光分光測定の結果は講演にて発表する。

謝辞 本研究の一部は、科学研究費補助金（課題番号：23K03817）の助成を受けて行われた。

参考文献 [1] T. Kimura and K. Sakai, Diam. Relat. Mater. 108, 107996 (2020).

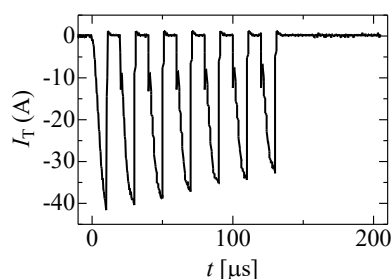


Fig.1 Typical waveform of target current

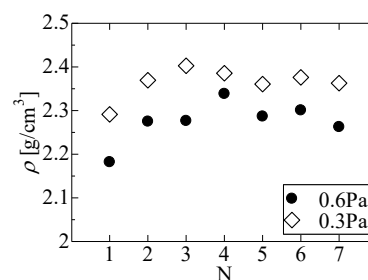


Fig.2 Relationship between ρ and N

HiPIMS に低電力パルススパッタを重畳した手法による酸化バナジウム膜 作成と発光分光測定

Preparation of Vanadium Oxide Film by HiPIMS with Superimposed Low-Power Pulsed Sputtering and

名工大院工 ○(M1)衣川 純平, 安藤 俊輔, (M2)是永 武瑠, 木村 高志

Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology

○Jumpei Kinugawa, Shunsuke Ando, Takeru Korenaga and Takashi Kimura

E-mail: j.kinugawa.856@stn.nitech.ac.jp

はじめに 金属-半導体相転移酸化物である二酸化バナジウム(VO_2)の薄膜作成プロセスにおける基板温度低減並びに膜の緻密性の向上を目的として、HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) を用いた手法が提案されている [1]。我々は、低出力パルススパッタリング(LPMS)をHiPIMS に重畳させる手法[2]での成膜を提案し、本手法で作成した酸化バナジウム膜の構造と設定パラメータとの関係の調査や、そのスパッタプラズマの発光分光測定を実施したので報告する。

実験 内径 150 mm、長さ 280 mm のチャンバー内に 20sccm の Ar ガスと 0.35sccm の O_2 ガスを流入し、全圧力は 0.8Pa に設定した。V ターゲット (直径 80 mm) に流れるターゲット電流 I_t [A] の典型的な波形を図 1 に示す。HiPIMS の繰り返し周波数を 260Hz に設定し平均電力を 70 W としたうえで、LPMS を重畳した。なお、ターゲットと基板間の距離は 55 mm とし、成膜中のガラス基板温度を 420°C に設定した。膜厚はほぼ 100nm になるように調整した。

結果及び検討 図 2 に測定したラマンスペクトルを示す。ここでは V_2O_5 由来のピーク (144cm^{-1}) の強度 I_{144} と VO_2 由来のピーク (192cm^{-1}) の強度 I_{192} に着目する。パルス幅 $\tau_{\text{LPMS}}=18\mu\text{s}$ では V_2O_5 のみのピークが観測された。また、 $\tau_{\text{LPMS}}=27, 30\mu\text{s}$ では強度比 I_{192}/I_{144} はそれぞれ 5.61, 6.88 となり、 VO_2 由来のピークが主となった。 $\tau_{\text{LPMS}} > 33\mu\text{s}$ ではピークが観測されず、金属性の膜が作成された。これらの結果から、 τ_{LPMS} を変え低電力パルススパッタへの電力投入を調整することで、 VO_2 を主とする薄膜が形成可能であることが分かった。なお、酸化バナジウム膜の光透過率の温度依存ならびにスパッタプラズマの発光分光測定の結果は講演にて発表する予定である。

謝辞 本研究の一部は、科学研究費補助金 (課題番号: 23K03817) の助成を受けて行われた参考文献

【1】 J. Housuka, J. Appl. Phys. **131**, 110901 (2022).

【2】 T.Kimura and Y.Takagi, Proc. Int. Symp. Dry Process, 117 (2023).

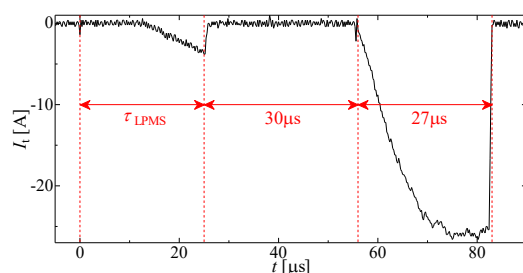


Fig.1 Typical waveform of target current

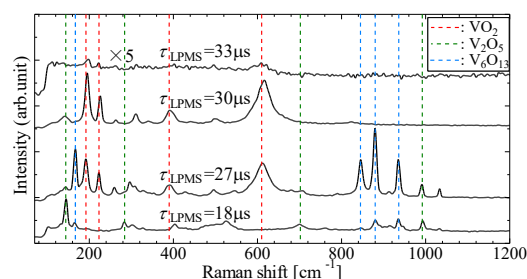


Fig.2 Raman spectrum measured at various τ_{LPMS}

HiPIMS 放電における選択的イオン加速技術を用いた 重元素イオン衝撃に伴う運動量変換の定量評価

Quantitative Evaluation of Momentum Transfer by Heavy Mass Ion bombardment using HiPIMS Synchronized Pulsed Substrate Bias

都立大院 SD¹, °(M1) 渡部 里菜¹, 西村 風香¹, (D) 陳 爾東¹, 清水 徹英¹

Tokyo Metropolitan Univ.¹, °Rina Watabe¹, Fuka Nishimura¹, Erdong Chen¹, Tetsuhide Shimizu¹

E-mail: simizu-tetuhide@tmu.ac.jp

優れたサーモクロミック特性を有する二酸化バナジウム(VO_2)に注目した¹⁾。 VO_2 は省エネデバイス等への応用が期待されているが、従来の成膜手法では約 400°C の基板温度が必要であり、膜品質を維持しつつ低温成膜を実現することが課題である²⁾。これに対し本研究では、大電力パルスマグネトロンスパッタリング (HiPIMS) 法による重元素イオン衝撃を用いた運動量変換を活用した、遷移金属酸化物薄膜の低温結晶成長への有効性を検証することを大きな研究目標とした¹⁾。

本研究では、対象とする重元素として VO_2 薄膜に 2%ドープをすることで金属-半導体転移温度の低温化にも有効性が示されているタングステン(W)に着目した³⁾。一方で、2%のドープ量を構成する限られた W イオン流束によるイオン衝撃で結晶成長を促進させるには、効率的な運動量変換量を実現するプロセス指針を構築することが重要となる。

本研究では、まず薄膜の結晶性と堆積粒子当たりの総運動量変換量(P_{tot}/a)の関係を定量的に評価するため、W 薄膜成長による検証実験を行った。基板パルスバイアス電圧の遅延印加技術を用いた HiPIMS 法により、ピーク電流密度 0.9 A/cm^2 の条件下で基板バイアス電圧 U_s を $U_s=-100 \text{ V}$ から -300 V まで変化させW薄膜を成膜した。X 線回折法分析の結果、 P_{tot}/a が約 $500 \text{ amu}\cdot\text{eV}^{-1/2}$ 増加することで、 α -W(110)結晶ピークの半値幅が約 0.15° 減少することが確認された。

これに基づき、同等の運動量変換効果を 2% W ドープ VO_2 薄膜で実現するための成膜条件の推定を行った。ピーク電流密度と基板バイアス電圧の 2 つの主要パラメータに着目した結果、結晶性を損なわない $U_s=-300 \text{ V}$ の条件下で $P_{\text{tot}}/a = 500 \text{ amu}\cdot\text{eV}^{-1/2}$ に到達するためにはピーク電流密度 4 A/cm^2 の極めて高い電流密度が要求されることを明らかにした。

<参考文献>

- 1) G. Greczynski et al, J. Appl. Phys. 140901 (2023).
- 2) J.-P. Fortier et al, Solar Energy Materials & Solar Cells 125 (2014) 291–296.
- 3) Lingting Hu et al, J Sol-Gel Sci Technol, (2016), 77:92

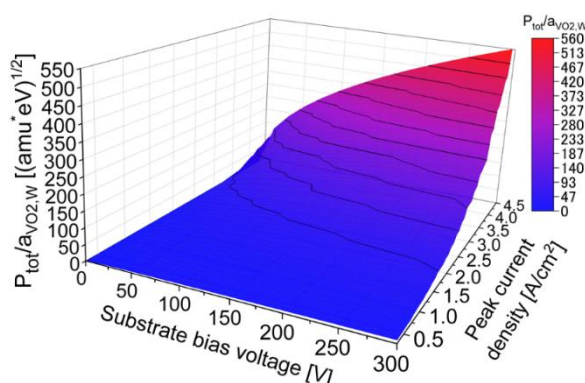


Fig.1 Evolution of total momentum transfer per deposited atoms as functions of substrate bias voltage and peak current density for HiPIMS discharge of W, assuming 2% doping into VO_2 thin films.

スパッタリングによる MoS_x 負極膜の構造制御と Li イオン電池への応用

Control of MoS_x Anode Films by Sputtering and Their Application to Li-ion Batteries

名城大理工, °坂口 浩貴, 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, °K. Sakaguchi, Y. Hasegawa, T. Ueda, K. Terada, D. Fujikake,

R. Murase, R. Yamazaki, G. Uchida

E-mail: 253427009@ccmailg.meijo-u.ac.jp

はじめに

Li イオン電池 (LIB) は様々な電子機器に搭載されており、一般的な LIB の負極材料として黒鉛が用いられている。その理論容量は 372 mAh/g であり、今後増大するエネルギー貯蔵の要求に対し、さらに高容量の負極材料の開発が必要不可欠となっている。結晶 MoS_2 は理論容量が 670 mAh/g と黒鉛よりも大きく、費用対効果も高いため有望な負極材料の候補である。また硫黄含有量の多い非結晶 MoS_x ($x > 2$) は、結晶 MoS_2 よりも高い容量と電子伝導性を持つ。本研究ではスパッタリング法によりナノ構造 MoS_x 膜を作製し、LIB 負極へ応用した。

実験結果

Ar ガスを用いた RF(13.56 MHz)マグネトロンスパッタリング法により、集電体となる銅基板上に非結晶 MoS_x 薄膜を成膜した。スパッタターゲットには MoS_2 を使用し、実験パラメータとしてガス圧力を 60、80、100、300、500 mTorr、プラズマ生成 RF 電力を 60、80 W と変化させた。ターゲットー基板間距離は 30 mm、成膜時間は 30 min とした。その後、非結晶 MoS_x 薄膜を Ar 雰囲気下で 1 時間焼成処理を行った。実験パラメータとして焼成温度を 400、500、600、800 °C と変化させた。Fig. 1 にガス圧力 60、500 mTorr、RF 電力 60 W で成膜した非結晶 MoS_x 薄膜表面の SEM 像を示す (焼成前)。60 mTorr において繊維状のナノ構造体が見られ、ガス圧力の増加に伴いこのナノ構造体が凝集し、S/Mo 比が減少する傾向となった。Fig. 2 に焼成後の薄膜のラマンスペクトルを示す。500 °C において結晶 MoS_2 のピーク、600、800 °C において結晶 MoO_3 のピークが観測された。講演では、非結晶 MoS_x 及び結晶 MoS_2 を負極とした LIB のサイクル特性についても議論する予定である。

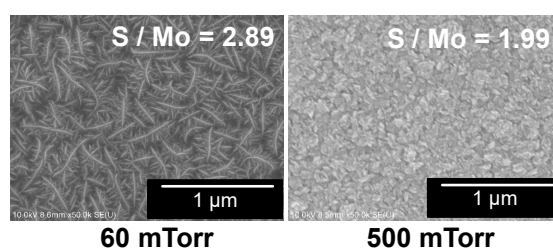


Fig. 1 SEM images of the MoS_x film surface

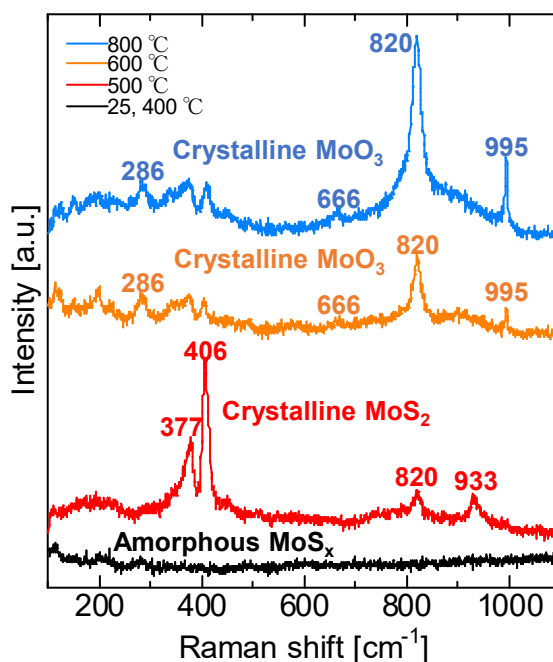


Fig. 2 Raman spectrum of the MoS_x film

大気圧 PECVD 法によるリチウムイオン電池用厚膜 Si 負極の高効率形成

Highly efficient formation of Si thick film anodes for lithium-ion batteries

using atmospheric pressure PECVD

阪大院工 °広本 恒輝, Afif Hamzens, Farrel Dzaudan Naufal, 榎本 光希,

大参 宏昌, 垣内 弘章

Univ. Osaka, °K. Hiromoto, A. Hamzens, F. D. Naufal, K. Enomoto,

H. Ohmi, and H. Kakiuchi

E-mail: hiromoto@ms.prec.eng.osaka-u.ac.jp / kakiuchi@prec.eng.osaka-u.ac.jp

1. 緒 言

リチウムイオン電池は EV やスマートフォンなどのポータブル電子機器に広く用いられる二次電池である。この新しい負極材料として、現行の黒鉛に比べ 10 倍以上の理論容量を持つ Si が注目されている。しかし、Si 負極は充放電時に 300%以上の体積変化を起こして簡単に破損するため、実用化には至っていない。そこで、我々は大気圧 PECVD 法により、微結晶 Si 層とアモルファス Si 層の二層構造を持つ Si 厚膜を作製し、高い安定性と電気容量を持つ負極材料としての応用を検討している。本発表では、厚さ 5 μm 以上の二層構造 Si 厚膜を作製し、その成膜特性と実際に試作したハーフセルによる充放電試験の結果を報告する。

2. 実験方法

試料である Si 厚膜の成膜にあたり、紙やすりで傷つけ処理を行った銅基板を用いた。希釈ガスとして He、プロセスガスとして H_2 、 SiH_4 を供給し、電極直下にガス流れを発生させた。プロセス圧力は $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ とし、150 MHz の超高周波により励起した大気圧プラズマを用いて、105 mm $\times$ 10 mm の平行平板型電極と基板間に持続的で均一なグロー放電を生成した。我々の実験条件では、ガス流れ上流部でアモルファス Si が、下流部で微結晶 Si が堆積することが分かっている[1]。単一プロセスで二層構造を持つ Si 膜を得るため、電極を 0.02 mm/s で移動させながら成膜を行った。形成した膜の構造と厚さを走査型電子顕微鏡(SEM)像で、膜質をラマン分光法で分析した。また、得られた試料からハーフセルを作製し、ガルバノスタットを用いて 0.9 mA/cm² の定電流で充放電試験を行った。

3. 結果および考察

銅基板上に成膜された Si 膜の鳥瞰 SEM 像を Fig.1 に示す。種々の検討の結果、He 25 slm、 H_2 2500 sccm、 SiH_4 100 sccm のガス供給条件下で、90 W/cm² の電力を投入することで、5 μm を超える膜厚と、アモルファス Si 層と柱状に成長した微結晶 Si 層の二層構造が確認された。このような厚膜の作製は、従来の減圧プラズマを用いた PECVD 法では困難である。さらに、ラマンスペクトルにおいて、結晶 Si とアモルファス Si のピーク強度比から算出される結晶化度は、Fig.2 より約 70%という高い水準で分布していることが分かった。微結晶 Si 層の柱間に存在する隙間によって、体積変化による構造破壊の抑制や Li^+ の侵入の促進など、Si 負極としての更なる高機能化が期待される。また、Fig.3 に示す充放電試験の結果から、我々が作製した Si 負極は約 4200 mAh/cm³ の非常に高い体積容量を有していることが確認できた。

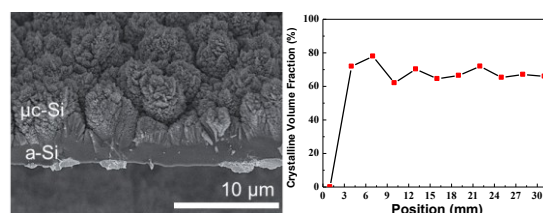


Fig.1 Bird's-eye SEM image

Fig.2 Crystalline volume fraction

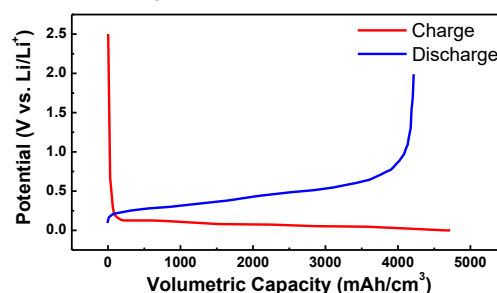


Fig.3 Charge/Discharge curve of a LIB half-cell

4. 結 言

我々の提案する大気圧 PECVD 法によって、銅基板上に二層構造を持つ高容量 Si 厚膜負極の作製に成功した。当日は厚膜化、高結晶化に向けた成膜条件の検討についても報告する。

[1] H. Kakiuchi, et al., *J. Appl. Phys.*, **130** (2021) 053307.

プラズマ化学気相堆積法による二段階プロセスを用いた窒素ドーパダイヤモンド薄膜合成における第一成長層の影響



Effect of first growth layer in nitrogen-doped diamond film synthesis by a two-step process using plasma-enhanced chemical vapor deposition

名城大学, °(M1C) 米原由翔, 竹田圭吾, 平松美根男

Meijo Univ., °(M1C) Yuto Yonehara, Keigo Takeda, Mineo Hiramatsu

E-mail: 253427029@ccmailg.meijo-u.ac.jp

ダイヤモンドは、シリコン(Si)を遥かに凌ぐ絶縁性および熱伝導率を誇り、不純物ドーピング時に示す半導体特性およびその応用が注目されている。中でもダイヤモンドへ窒素をドーピングした窒素ドーパダイヤモンド(NDD)は、その内部に形成される窒素-空孔(N-V)センタが室温でも量子コヒーレンスを維持できることから量子通信や量子ネットワークへの応用が期待される。しかし、ダイヤモンドへの窒素のドーピング効率は低く、ドーパント量の増加とともに結晶構造が変化する傾向^[1]にあることに加え、Si 基板上へのヘテロエピタキシャル成長時は格子不整合による欠陥が生じやすく、良質なNDD合成は困難とされている。そこで本研究では、プラズマ化学気相堆積(CVD)法により Si 基板上に合成したアンドーパダイヤモンド(UDD)層を下地とし、その上にNDDを合成することで格子定数の差による欠陥の抑制を図るとともに下地となるUDDの特性がNDDへの窒素ドーピングに与える影響を調査した。

本研究では、マイクロ波プラズマ CVD 装置を用いて CH₄流量 2, 4, 6 sccm、H₂流量 200 sccm で UDD(一次成長)を 1 時間合成した後、H₂流量 190 sccm、CH₄流量 4 sccm、H₂+N₂混合ガス流量 10 sccm の条件で固定して NDD を 1 時間成膜した。成膜後の評価にはラマン分光法とフォトルミネッセンス (PL) 法を用いた。ラマン分

光法ではダイヤモンドのピーク (1332 cm^{-1} ^[2]) の FWHM および結晶内に含まれる sp³・sp² 構造から結晶性を評価した。また、PL 法では N-V センタ発光強度 (2.16 eV ^[3]) を測定し NDD の膜厚で割ることで、単位膜厚あたりの窒素取り込み量を算出した。分析の結果、UDD の結晶性が低い (FWHM が大きい) ほど NDD の単位膜厚あたりの N-V センタ強度が弱く、sp³ 構造の割合が減少した (Figure 1)。これは下地となる UDD の結晶性が高いほど、窒素活性種の取り込み効率が向上し、N-V センタが形成されることを示唆している。以上の結果より、良質な NDD の合成には、下地の結晶性制御が極めて重要といえる。

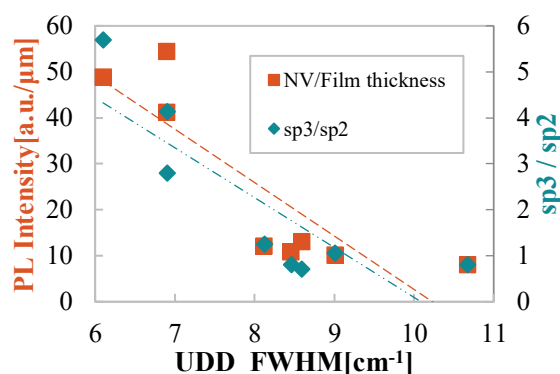


Fig. 1 Intensity of PL spectrum at 2.16 eV originated from N-V centers per unit film thickness of NDD and sp³/sp² as a function of FWHM of a Raman spectrum at 1332 cm^{-1} of UDD.

参考文献

- [1] S. Jin et al, Appl. Phys. Lett., 65, 4 (1994).
- [2] F. Lloret et al. Nanomaterials., 10, 6 (2020).
- [3] M. Jani et al, Physica Status Solidi, 220, 4 (2022).

大気圧 VHF プラズマを用いた透明基材用 反射防止コーティングの形成プロセスの研究

Formation process of antireflection coatings for transparent substrates using atmospheric-pressure VHF plasma

阪大院工, °水澤 直人、Leapheng Uon、小野 結己、大参 宏昌、垣内 弘章

Univ. Osaka, °N. Mizusawa, L. Uon, Y. Ono, H. Ohmi, and H. Kakiuchi

E-mail: mizusawa@ms.prec.eng.osaka-u.ac.jp / kakiuchi@prec.eng.osaka-u.ac.jp

1. 緒 言

ガラスやアクリルをはじめとする透明基材材料は、その高い光透過性から太陽電池やディスプレイの保護層として用いられており、反射防止コーティングを施すことでそれらの機能向上が期待される。しかし、透明基材材料に対して理想の反射防止効果を最大限発揮するためには、コーティング材料の屈折率は 1.23 程度と非常に低い屈折率を有することが必要であり、薄膜内部に強制的に空隙を導入する必要がある。そこで、我々はポリスチレンラテックスと低温・高速成膜が可能な超高周波励起大気圧プラズマによる空隙導入を提案し、ポーラス SiO_x の作成をしている。今回は、ポーラス SiO_x の反射防止効果とポリスチレンの除去と同時に起こる SiOCH 膜から SiO_2 膜への構造変化について考察を行ったので、その結果について報告する。

2. 実験方法

ポーラス SiO_x の成膜は以下の手順で行った。まず、30 分間のオゾン処理を施したガラス基板（イーグル XG）上に、直径 100 nm のポリスチレン粒子をスピンコート法により塗布した。 SiOCH 膜の成膜条件は、ベースガスに Ar 20 slm、プロセスガスに H_2 100 sccm、HMDSO をバブリング法により 8 ppm 供給し、プロセス圧力を大気圧とした。150 MHz の高周波を 200 W で印加し、平行平板電極と基板間 0.5 mm のギャップにプラズマを生成した。室温において、電極幅 5 mm、基板移動速度 0.9 mm/s で成膜を実施した。次に、酸化処理により SiO_2 化を行った。条件は、Ar 20 slm、 O_2 100 sccm、プロセス圧力 300 Torr、基板移動速度 0.1 mm/s とした。反射率測定は、片面成膜および両面成膜の試料について実施した。また、膜の構造変化を調べるため、ベースガスに He、プロセスガスに H_2 または O_2 を用いた条件での比較実験を行い、赤外吸収分光法（FTIR）および電子スピン共鳴法（ESR）により分析した。

3. 結果及び考察

図 2 にポーラス SiO_x 片面成膜、両面成膜と未処理基板の直接反射率スペクトルをします。本プロセスにより形成した SiO_x 薄膜において、650 nm 付近で反射率が最小となった。また、その反射率は片面コーティングの理論限界である 4%程度まで低下していることが確認できた。しかし、両面コーティングにおいて、同波長における極小反射率は 2.12%となり、両面に同様のコーティングをしているのにも関わらず、反射率の低減は不十分であることがわかった。また、反射率の低減の割に透過率の向上が不十分であることから、特に両面コーティングにおいて膜中での散乱が大きく生じてしまっていると考えられる。

4. 結 言

他手法と比較して簡便な手法で低屈折材料の作成に成功したが、両面成膜での反射率低減には課題が残ることとなった。酸化処理における構造変化メカニズムは当日述べる。

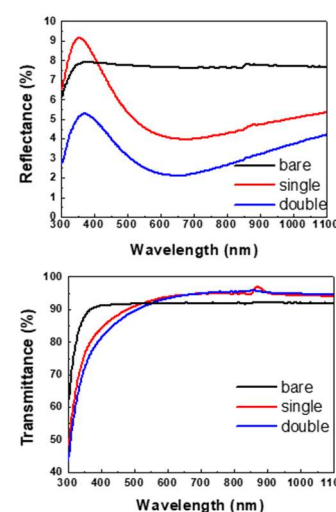


Fig 1 Reflectance
Transmittance

TiO₂/Au/TiO₂/Au 多層構造における 金ナノ粒子プラズモン共鳴誘起光触媒活性強化

Enhanced Photocatalytic Activity Induced by Plasmon Resonance of Au Nanoparticles in TiO₂/Au/TiO₂/Au Multilayer Structures

徳島大理工¹, 徳島大 pLED², 徳島大生資³, 中部大工⁴, 東京大物性研⁵

○(M1) 井上 朋也¹, 宮路 裕貴¹, 川上 烈生¹, 柳谷 伸一郎^{1,2}, 白井 昭博^{2,3},

コインカー パンカジ¹, 古部 昭広^{1,2}, 中野 由崇⁴, 新部 正人⁵

Tokushima Univ.^{1,3}, pLED, Tokushima Univ.², Chubu Univ.⁴, The Univ. of Tokyo⁵

○Tomoya Inoue¹, Yuki Miyaji¹, Retsuo Kawakami¹, Shin-ichiro Yanagiya^{1,2}, Akihiro Shirai^{2,3},

Pankaj Koinkar¹, Akihiro Furube^{1,2}, Yoshitaka Nakano⁴, Masahito Niibe⁵

E-mail: inoue.tomoya@ee.tokushima-u.ac.jp

1. 背景と目的

半導体光触媒であるTiO₂は、励起キャリアの再結合率が高いため、実用上の光触媒活性は低いという課題がある。その解決策の一つとして、Auナノ粒子における局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) を活用する技術に着目してきた。先行研究において、TiO₂/Au/TiO₂/Au (IMIM)多層構造が高い光触媒活性を示すことを見出したが、その活性向上の機構については十分に解明されていなかった。

そこで本研究では、TiO₂/Au (IM), Au/TiO₂/Au (MIM)およびIMIM構造を作製し、それぞれの光触媒活性を比較した。この比較から、IMIM構造の光触媒活性増強機構を明らかにしたことを報告する。

2. 実験方法

Auナノ粒子は、DCスパッタで縞状に成長させ後、30分間の300 °C熱処理により作製した。TiO₂は、対向ターゲット型スパッタリングにより成長させた後、1時間の400 °C熱処理を行った。各プロセスを繰り返すことで、IMIM構造やIMとMIM構造も作製した。光触媒活性は、365 nm (キャリア励起波長) と600 nm (プラズモン波長) の光同時照射下でのメチレンブルー (MB) 溶液の分解実験と枯草菌の細菌不活化実験により分析した。

3. 結果と考察

IMIMナノ構造の多層構造は、Fig. 1のEDS元素マッピングにより明らかとなった。図中でのピンクがTiO₂、薄緑色がAuを示す。IMIM構造の最上部には、1-3 nm程度の薄いTiO₂層が存在し、Auナノ粒子のサイズは5-10 nm、これらを挟むTiO₂層の厚さは10-15 nmである。

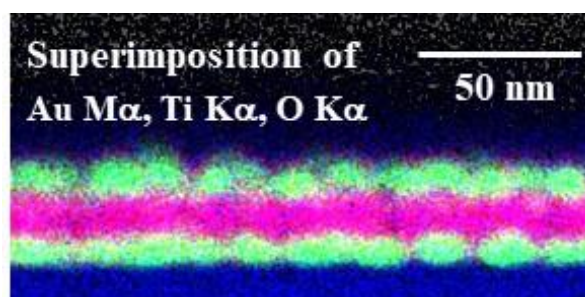


Fig. 1. EDS element mapping of IMIM nanostructure developed.

Fig. 2はUVおよび可視光照射下でのTiO₂, IM, MIM, IMIMのMB分解率 $\ln(C/C_0)/\tau$ を示す。ここで C は照射後のMB濃度、 C_0 は照射前のMB濃度、 τ は照射時間である。IMIM構造は、最も高い分解率を示した。特に、IMIMとMIMの比較から、分解率の向上は単にAuナノ粒子によるものではなく、IMIM構造上部に形成されるTiO₂/Au界面が主な要因であることが明らかとなった。更に殺菌実験においてもIMIMは最も高い効果を示し、TiO₂と比較して約10-100倍の殺菌効果を有することがわかった。

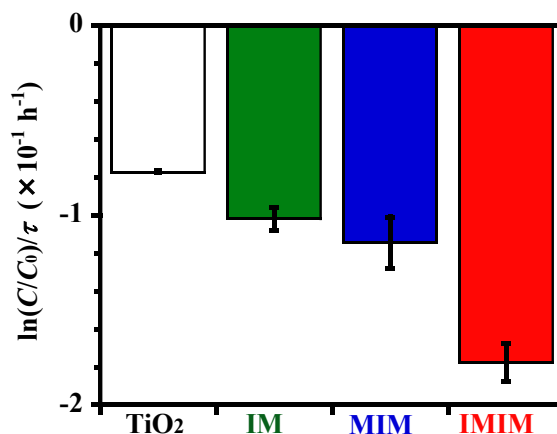


Fig. 2. MB decomposition rates of TiO₂, IM, MIM, and IMIM nanostructures irradiated with UV and visible light at 6000 lx.

ナノシートチャネルトランジスタに向けた 窒素ラジカル後処理によるゲートスタック界面構造変化の解明

Investigation of structural changes in gate stack interfaces induced by post-radical treatment for
nanosheet channel transistors

九大シス情 ○(M1)矢野 瑞紀, 城戸 ほの佳, 雪屋 遼馬, 近藤 博基

Kyushu Univ. ISEE, ○Mizuki Yano, Honoka Kido, Ryoma Yukiya, Hiroki Kondo

E-mail: yano.mizuki.672@s.kyushu-u.ac.jp

大規模集積回路 (ULSI) のさらなる高集積化と高性能化に向け, ナノシートチャネルを縦に積層したナノシートトランジスタの研究開発が進んでいる. 低温プラズマ窒化は, Metal gate/high-k ゲートスタック界面構造における原子層レベルでの窒素プロファイルの制御において必須の技術である. しかし, ナノシートチャネル構造では, ナノシート間にプラズマ中のイオン種を作用させることは難しいため, 電気的に中性な活性種であるラジカルのみによる低温窒化が必要と考えられる. そこでラジカル種の制御より, 精密な窒化構造, 窒素プロファイルの制御が求められる. 本研究では, ナノシートチャネル構造をもつトランジスタへの応用に向け, $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ -MOS キャパシタに対して TiN 成膜後に窒素ラジカル照射処理を施し, ゲートスタックの表界面構造変化および電気特性への影響の解明を目的とした.

$\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 試料は, ドライ熱酸化 (900 °C) による SiO_2 膜の形成と, 原子層堆積法 (ALD) による HfO_2 の堆積の後, Rapid Thermal Annealing (RTA, 540°C, 10 分) を施した. TiN はスパッタリングによって厚さ 5 および 20 nm を堆積した. ラジカル照射は室温かつマイクロ波放電によるリモートプラズマ (N_2/Ar) で行った.

Figure 1 は, TiN の厚さ 5 nm の試料において, ラジカル照射時間 0 s および 300 s における $\text{Si}2p_{3/2}$ 光電子スペクトルである. いずれの場合も, SiO_2 に起因する Si^{4+} ピーク (103.4 eV) に対して, HfSiO に起因すると考えられる 2 つのピーク (102.7 eV, 101.6 eV) が観測された. ラジカル窒化後において 102.7 eV のピーク (Si^{**}) が顕著に減少している. すなわち TiN 上からの窒素ラジカル照射によって下層である $\text{HfSiO}/\text{SiO}_2$ 積層構造の変化が示唆

された. 一方, これらのピークの結合エネルギーには変化が見られないことから, HfSiO への窒素導入は顕著でないと考えられる. またこのとき, MOS キャパシタの C-V 特性において, 飽和容量 (酸化膜容量) の変化はほとんど見られなかった. すなわち TiN 電極成膜後の窒素ラジカル後処理において, 埋もれた $\text{HfSiO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 自体に構造変化が生じたことが考えられる. 発表ではより詳細な元素プロファイルや電気特性の変化についても議論する.

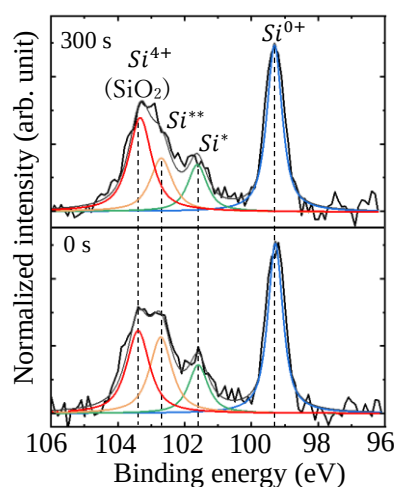


Fig. 1 $\text{Si}2p_{3/2}$ photoelectron spectra before and after nitrogen radical irradiation

定電流ストレスによる High-k ゲート絶縁膜の劣化に対する 窒素ラジカル後処理の効果

Effect of nitrogen radical post-treatment on degradation of high-k gate dielectrics
induced by constant current stress

九大シス情 ○(M1)城戸 ほの佳, 矢野 瑞紀, 雪屋 遼馬, 近藤 博基

Kyushu Univ. ISEE, °Honoka Kido, Mizuki Yano, Ryoma Yukiya, Hiroki Kondo

E-mail: kido.honoka.920@s.kyushu-u.ac.jp

超大規模集積回路の基本素子である MOSFET(Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor)のさらなる微細化と高性能化に向け、次世代 3 次元トランジスタ構造であるナノシートチャネルトランジスタの導入が現実となっている。微細化・複雑化する MOS トランジスタにおいて、信頼性確保は従来以上に重要な課題となっている。特にゲートリーク電流は、デバイスの消費電力に大きく関わるため、リーク電流伝導機構およびゲート絶縁膜の劣化機構の解明と、それに基づく高信頼化技術の開発が急務となっている。そこで本研究では、金属ゲート電極/High-k 絶縁膜のゲートスタック構造に対する窒素ラジカル後処理が、リーク電流に対して及ぼす効果と伝導機構の解明を目的として、金属ゲート形成後ラジカル処理および定電流ストレス印加を行った。

試料は Al/TiN/HfSiO_x/SiO₂/Si 構造の MOS キャパシタを使用した。熱酸化 SiO₂(3 nm)上に原子層堆積法(ALD)によって HfO₂(2 nm)を成膜した後、急速熱処理(RTA, 550°C, 10 分間)を施し、HfSiO_x層を形成した。またマグネトロンスパッタリングにより TiN を堆積した後、試料表面に窒素ラジカルを 300 秒間照射した。

Figure 1 は初期電流-電圧特性である。窒素ラジカル処理によって、絶縁破壊前の初期リーク電流のばらつきが低減するとともに、絶縁破壊電圧が約 2 V 増大していることがわかる。一方、Figure 2 は、定電流ストレスによって絶縁膜に注入した電荷量とリーク電流の関係である。窒素ラジカル処理により、絶縁破壊に至るまでの注入電荷量が 2 倍以上増加したことがわかる。これはラジカル処理によって HfSiO_xの構造欠陥を窒素が終端し、欠陥準位が減少したためであると考えられる。以上より、金属堆積後ラジカル照射が、リーク電流のばらつき低減や絶縁破壊電圧の増加に効果があることが明らかとなった。

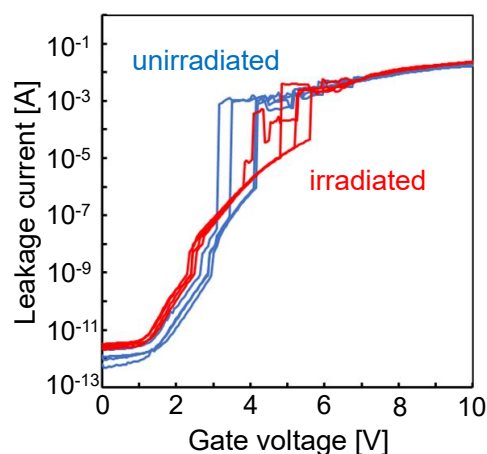


Fig. 1 Initial current-voltage characteristics

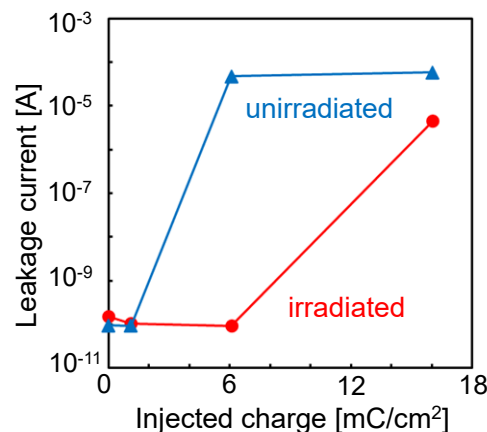


Fig. 2 Relation between injected charge and leakage current ($V_g=1.5V$)

トンネルリーク電流の極性依存性解析による PE-CVD SiO₂ のプラズマ誘起ダメージ評価

Evaluation of Plasma-Induced Damage to PE-CVD SiO₂ Films by Polarity-Dependent Leakage Current Measurement

京大院工, °関 馨, 黒沼 舜也, 占部 継一郎, 江利口 浩二

Kyoto Univ., °Kei Seki, Shunya Kuronuma, Keiichiro Urabe, and Koji Eriguchi

E-mail: seki.kei.66k@st.kyoto-u.ac.jp

【はじめに】最先端 ULSI に用いられる層間絶縁膜(ILD)はデバイスの信頼性を決定づける重要な材料である。プラズマプロセスは微細化が加速する ULSI 製造工程において重要な役割を担っている。一方、さらなる微細化、高スループット化の要求から、プラズマプロセスにおける欠陥形成機構：プラズマ誘起ダメージ(PID)が問題となっている[1]。Low-*k* 膜に加え、例えば Si_n 膜への PID については多くの報告例があり、MOS 構造での電気特性解析が精力的に行われている[2]。PID 欠陥の評価はこれまで一極性(特定の電流方向のみ)での評価が主であった。一方で PID 欠陥は膜厚方向やエネルギー準位方向に分布をもち、従来の一極性の評価では PID 欠陥の分布を捉えることは困難である。また ILD 膜では成膜時に形成された欠陥と PID 欠陥との分離が必要となる[3]。そこで本研究では、異なる極性(n 型、p 型)の基板上に堆積した ILD (SiO₂) 膜に PID 欠陥を導入し、順・逆バイアス印加時の電流-電圧(*I*-*V*)特性を多点測定することで PID 欠陥の膜厚・エネルギー方向の分布を評価した。

【実験】Si 基板(n 型、p 型)上にプラズマ励起化学気相成長法(PECVD)で SiO₂ 膜を約 20 nm 堆積した。各 SiO₂ 膜を、誘導結合型プラズマ(Ar ガス、2.7 Pa、|*V*_{DC}| = 200、400 V)で 60 秒間曝露した。その後、プラズマ未曝露 SiO₂ 膜(Ref.)ならびに曝露 SiO₂ 膜(Dam.)からなる MOS (Al/SiO₂/Si) 構造を作製した。各極性の MOS 構造に順方向・逆方向のバイアス電圧(*V*_{Bias})を|*V*_{Bias}| = 30 V まで印加し、*I*-*V* 特性を取得した。Fig. 1 に作製した MOS 構造における各 *V*_{Bias} 印加時のエネルギーバンド図を示す。基板極性に関係なく、*V*_{Bias} < 0 では電極側から電子を、*V*_{Bias} > 0 では基板側から電子を注入している。また潜在欠陥と PID 欠陥を分離するため、測定点数は 300 点以上とした。本研究では代表的な *I*-*V* 特性を用いて議論を行った。

【結果及び考察】Fig. 2(a)に n 型を用いた場合の *I*-*V* 特性を示す。*V*_{Bias} < 0 V (n 型逆バイアス)では、低電界領域でリーク電流の増大が見られる。これは、PID 欠陥によるホッピング伝導が支配的であることを示している。また、高電界領域でリーク電流の減少が見られる。これは、PID 欠陥への電子捕獲による局所電界の減少によるものと考えられる。*V*_{Bias} > 0 V (n 型順バイアス)では、中電界領域においてリーク電流の増大が見られる。これは、伝導帯側の浅い準位に位置する PID 欠陥からの電子放出により、PID 欠陥が正に帯電したためであると考えられる。Fig. 2(b)に示すように p 型を用いた場合の *I*-*V* 特性を示す。p 型基板に対しても n 型と同様の現象が見られた。また *V*_{Bias} > 0 V (p 型逆バイアス)では、プラズマ曝露時の|*V*_{DC}|増加に伴い低電界領域でリーク電流が減少している。これは、PID 欠陥の空間分布の広がりや、より深い準位(価電子帯側)の欠陥による電子捕獲によるものと考えられる。一方、中電界領域ではリーク電流が増大している。これは、大多数の PID 欠陥からの電子放出によるものと考えられる。以上の結果は、PID 欠陥の構造解析において両極性での *I*-*V* 特性評価が重要であることを示している。

【おわりに】異なる極性(n 型、p 型)の基板上の SiO₂ 膜への PID に対して、順・逆バイアス印加時の *I*-*V* 特性を評価した。PID 欠陥の膜厚方向およびエネルギー方向の分布を理解するためには極性依存性を考慮した測定が必要不可欠である。

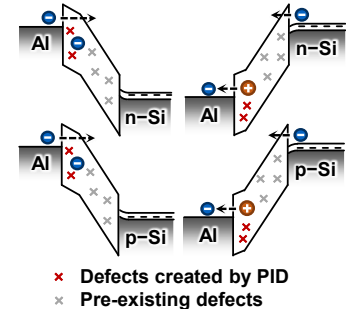


Fig. 1 Band diagrams of n/p MOS structures with various *V*_{Bias}.

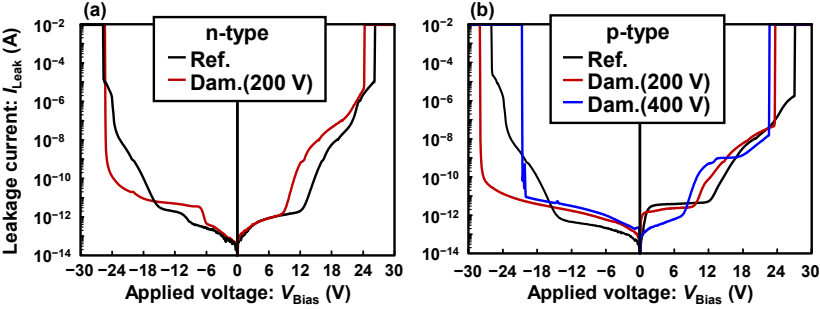


Fig. 2 *I*-*V* characteristics of MOS structures for Ref. and Dam. (a) n-type Si and (b) p-type Si substrates.

参考文献 [1] K. Eriguchi, Jpn. J. Appl. Phys. **60**, 040101 (2021). [2] T. Kuyama et al., J. Appl. Phys. **131**, 133302 (2022). [3] S. Kuronuma et al., Jpn. J. Appl. Phys. **64**, 06SP10 (2025).

プラズマ誘起欠陥の発生と修復 ～コンタクトホールアスペクト比の効果～

Plasma-induced defects ~Aspect-ratio effects in contact hole etch~

産総研¹, 名大² ○布村 正太¹, 菊池 拓哉², 鈴木 陽香², 豊田 浩孝²

AIST¹, Nagoya Univ.², °S. Nunomura, T. Kikuchi, H. Suzuki, H. Toyoda

E-mail: s.nunomura@aist.go.jp, susuzuki.haruka.c3@f.mail.nagoya-u.ac.jp

先端3D NANDフラッシュメモリの作製において、チャネルホールの加工に最先端のプラズマエッチング技術が投入されている。このエッチングでは、約10 μ m厚の絶縁膜（酸化膜/窒化膜スタック）を ϕ 100nm程度の間口で深堀し、アスペクト比100以上を実現する。エッチング中、ホール底部には高エネルギー粒子（正イオンやその中性化した粒子）とラジカルが到達し、底部の表面付近には被加工材の構造や組成が変化した変質層（反応層、ダメージ層や欠陥層とも呼ばれる）が形成される。この変質層は、エッチレートやマスク材との選択比、側壁や下地シリコンへのダメージの点で重要な役割を担うがその詳細は解明されていない。今回、この変質層の形成を欠陥発生観点から調査したので報告する。

実験は、図1に示す二周波容量結合型プラズマ装置を用いて行った。装置内にArガスを導入し、下部電極（ ϕ 100mm）に高周波（25W @40.68MHz）を供給しプラズマを生成した。また、低周波（2MHz）を重畳しイオンエネルギーを調整した（自己バイアス電圧: $V_b = -170V \sim -760V$ ）。サンプルには、熱酸化膜付きシリコン（構造:SiO₂(10nm)/FZ-Si(525 μ m)/SiO₂(10nm)）を用い下部電極上に設置した。サンプル上にコンタクトホールを模擬する目的でガラス製キャピラリプレート（CP）を配置した。キャピラリのアスペクト（AR=0, 40, 100, 167）と自己バイアス電圧を変え、ガス圧4Paの下でArプラズマ照射（60s）を行った。照射後、欠陥修復を調べる目的で、水素アニール（H₂@23Torr）を異なる温度（100 $^{\circ}$ C - 400 $^{\circ}$ C）で30分間実施した。サンプル内の欠陥は、擬定常状態光伝導度測定（QSSPC）法を用いて評価した。QSSPC法では、下地Siの光伝導度を測定しキャリアライフタイムを決定できるので、プラズマ照射面側のSiO₂/Si界面の原子レベル欠陥（例えばSi-DB）を簡便に評価できる。

図2(a)に、プラズマ照射に伴うキャリアライフタイム（ τ/τ_{ini} ）の低下をCPのARに対してプロットした結果を示す。図より、ライフタイムの低下がARの増加に伴い緩和されることが示される。この結果は、高AR化に伴い、イオンなどの高エネルギー粒子がサンプル表面に到達しにくくなり、変質層の形成が緩和されたため、SiO₂/Si界面の欠陥発生が軽減されたことを意味する。

また、図2(b)に、ライフタイムのアニール温度依存性を示す（パラメータはAR）。図より、ライフタイムの回復がアニール温度とARに強く依存することがわかる。特に、AR40以上の場合、400 $^{\circ}$ Cアニールによりライフタイムが初期値にほぼ回復することが示される。この結果は、プラズマ照射により発生するSiO₂/Si界面の欠陥がアニールによりほぼ修復されることを示し、下地Siにダメージを残しにくいことに対応する。

講演では、実験結果の詳細を説明し、欠陥の発生と修復を議論する。研究で使用した一部機器に関し、キオクシア（株）にはご高配を賜りましたことに感謝申し上げます。

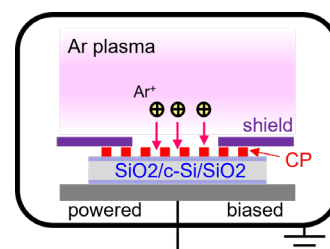


図1 実験装置の概要。

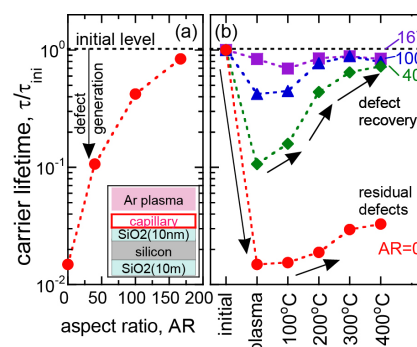


図2 (a)ライフタイムのアスペクト依存性($V_b = -760V$)。 (b)ライフタイムのアニール温度依存性。

プラズマ誘起欠陥の発生と修復 ～酸化膜のクライオエッチング～

Plasma-induced defects ~cryogenic HF plasma etching of SiO₂~

産総研¹, 名大² ○布村 正太¹, 今井 祐輔², HSIAO Shih-Nan², 堤 隆嘉², 堀 勝²

AIST¹, Nagoya Univ.², ○S. Nunomura, Y. Imai, S. Hsiao, T. Tsutsumi, M. Hori

E-mail: s.nunomura@aist.go.jp, hsiao.shih.nan.t8@f.mail.nagoya-u.ac.jp

先端3D NANDフラッシュメモリの製造において、チャネルホールの高速加工にクライオエッチングが導入されつつある。この加工では、約10 μ m厚の絶縁膜（酸化膜/窒化膜スタック）を ϕ 100nm程度の間口で深堀し、アスペクト比100以上を数十分以内に実現する。具体的には、マイナス数十度のクライオ（低温）環境でフッ化水素（HF）ベースのプラズマを用い、被加工材の表面にエッチャント（HF種）や反応生成物（H₂Oなど）を吸着させエッチングを進展させる。一方、エッチャントが軽元素かつ反応性に富むため、加工に伴いチャネル側壁や下地シリコンに原子レベル欠陥（ダメージ）を生むことが懸念されるがその詳細は理解されてない。今回、このクライオエッチング由来の欠陥発生とアニールによる欠陥修復を調査したので報告する。

図1に、クライオエッチングに用いた二周波容量結合型プラズマ装置を示す。装置内にHFガスを導入し、上部電極（ ϕ 150mm）に高周波（100W@100MHz）供給しプラズマを生成するとともに、下部電極に低周波（2MHz）を印加しイオンエネルギーを調整した（自己バイアス電圧:V_b=-300V）。サンプルは、熱酸化膜付きシリコン（構造:SiO₂(109nm)/FZ-Si(525 μ m)/SiO₂(109nm)）とし、約-50℃に冷却した下部電極上に設置した。ガス圧2Paの下でHFプラズマを照射し酸化膜をエッチングした。エッチング時間を変え酸化膜の残膜を調整した。照射後、サンプル内に発生した欠陥を修復する目的で、水素アニールを異なる温度で行った（100℃-400℃, 23Torr, 30min）。サンプル内の欠陥は、擬定常状態光伝導度測定（QSSPC）法を用いて評価した。QSSPC法では、下地Siの光伝導度を測定しキャリアライフタイムを決定できるので、プラズマ照射面側のSiO₂/Si界面の原子レベル欠陥（例えばSi-DB）を簡便に評価できる。

図2(a)に、エッチングに伴うキャリアライフタイムの変化を示す。エッチ後、ライフタイムが低下しSiO₂/Si界面に欠陥が発生することがわかる。酸化膜の残膜が薄い場合、ライフタイムの低下は大きくなり、薄膜化に伴い多くの欠陥が形成されることが示される。また、エンドポイント（EP）やオーバーエッチ（OE）の条件では、ライフタイムが最も低く、Si表面に多量の欠陥が形成されることが示唆される。

図2(a)にライフタイムのアニール温度依存性を示す（パラメータは酸化膜の残膜厚）。図より、ライフタイムはアニール温度と残膜厚に強く依存することが確認できる。残膜が厚い場合、アニール（400℃）にて、ライフタイムはほぼ初期値に戻り、エッチングで発生したSiO₂/Si界面の欠陥がほぼ修復されることが示される。一方、残膜厚が薄い場合やEPやOEの条件では、ライフタイムの回復が制限され、SiO₂/Si界面やSi表面に欠陥が残留することが示される。

講演では、実験結果の詳細を説明し、欠陥の発生と修復のメカニズムを紹介する。本研究は、名古屋大学低温プラズマ科学研究センターにおける共同利用・共同研究として実施された。

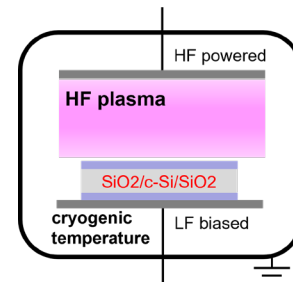


図1 実験装置の概要。

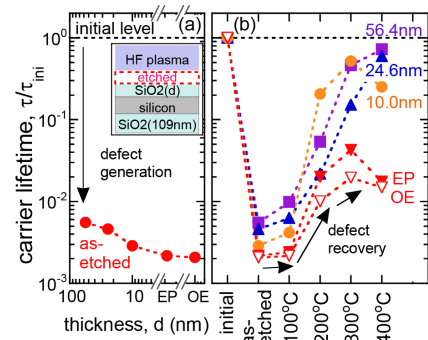


図2 (a)ライフタイムの酸化膜残膜依存性。(b)ライフタイムのアニール温度依存性。

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

[10p-N324-1~12] 8.2 Plasma deposition of thin film, plasma etching and surface treatment

[10p-N324-1]

Anisotropic Cyclic Etching of Platinum Films using Oxygen Plasma and Formic Acid Vapor Treatment

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

[10p-N324-2]

Reactivity of Fluorinated GaN Surface in Electron-Beam-Assisted Atomic Layer Etching

○(M1)Daito Shimazu¹, Shunya Hirai¹, Takayoshi Tsutsumi², Makoto Sekine², Kenichi Inoue², Kenji Ishikawa² (1.Nagoya Univ. Eng, 2.Nagoya Univ. cLPS)

[10p-N324-3]

Etching characteristics of GaN in CH₄ plasma

○(M1)Shuto kudo¹, Kazuo takahasi¹ (1.Kyoto Inst.)

[10p-N324-4]

Precise Control of Diamond Trench Profile Using Plasma Etching

○Takuto Oya¹, Trung Nguyen Tran², Thi-Thuy-Nga Nguyen², Kenichi Inoue², Takayoshi Tsutsumi², Kenji Ishikawa² (1.Nagoya Univ., 2.Nagoya Univ. cLPS)

[10p-N324-5]

Improvement of Etching Rate for Two-step Process of TiN

○Yudai Mashiko¹, Taku Iwase¹, Makoto Satake¹, Yasushi Sonoda², Motohiro Tanaka², Naoyuki Kofuji², Kenji Maeda² (1.Hitachi Ltd., R&D Group, 2.Hitachi High-Tech Corp.)

[10p-N324-6]

Evaluation of W etching by energetic iodine ion

○Takuma Yanagisawa¹, Hojun Kang¹, Song-Yun Kang², Dongkyu Lee², Yuna Lee², Kazuhiro Karahashi¹, Satoshi Hamaguchi¹ (1.Osaka Univ., 2.Samsung Electronics)

[10p-N324-7]

Effect of Gas-Phase Radical Composition Ratio on CF_x Sticking Probability

○(M2)Takumi Kurushima¹, Takayoshi Tsutsumi², Makoto Sekine², Kenichi Inoue², Kenji Ishikawa² (1.Nagoya Univ. Eng., 2.Nagoya Univ. cLPS)

[10p-N324-8]

Protection layer for plasma-CVD SiO₂ film against low-temperature HF gas etching.

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

[10p-N324-9]

Investigation of the Influence of Depth Dependence of Radical Species in Sidewall Protection during Si Etching

○Shuto Tsuchioka¹, Kenichi Inoue², Takayoshi Tsutsumi², Makoto Sekine², Kenji Ishikawa²
(1.Nagoya Uni., 2.cLPS)

[10p-N324-10]

Elucidation of primary dissociation mechanisms of hydrofluorocarbons based on photoelectron-photoion coincidence (PEPICO) measurements

Trung Nguyen Tran¹, Hiroshi Iwayama², Toshio Hayashi¹, Kenichi Inoue¹, Takayoshi Tsutsumi¹,
○Kenji Ishikawa¹ (1.Nagoya Univ., 2.IMS)

[10p-N324-11]

Electronic properties and dissociation channels of CF₃OCF₃ molecule

○Toshio Hayashi¹, Kenji Ishikawa¹, Makoto Sekine¹, Masaru Hori¹ (1.Nagoya Univ.)

[10p-N324-12]

Electronic properties and dissociation channels of CF₃OC₂F₅ molecule

○Toshio Hayashi¹, Kenji Ishikawa¹, Makoto Sekine¹, Masaru Hori¹ (1.Nagoya Univ.)

酸素プラズマとギ酸蒸気処理による Pt 膜の異方性サイクルエッチング

Anisotropic Cyclic Etching of Platinum Films using Oxygen Plasma and Formic Acid Vapor Treatment

名古屋大学 低温プラズマ研¹, AGC(株)², °三輪 和弘¹, グエン ティ トゥイ ガー¹,

赤木 大二郎², 堀 勝¹, 石川 健治¹

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

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

【はじめに】我々は、同一チェンバー内での2ステップサイクル処理による Pt の実用的な原子層エッチングを報告してきた[1]。今回、O₂ プラズマ処理時の酸化膜生成と Pt エッチングのメカニズム考察を基に、パターン付 Pt 薄膜をサイクル処理した。【実験方法】Si ウェハ上にて Pt (約 20nm)をスパッタし、Pt 上に SiO₂ マスクパターン(膜厚、約 50nm)を形成した。次にパターン無し試料を O₂ プラズマ処理し、表面酸化膜と Pt 膜厚を X 線反射率(XRR)測定により求めた。また、モニター(Semion)計測したイオンフラックス量と Pt 膜厚の減少レートから Pt のエッチングイールド(Yi)を求めた。次にパターン付 Pt に対して、2ステップサイクル処理(1st: O₂ プラズマ酸化、2nd: ギ酸蒸気(FAV≈600Pa)、酸化膜除去)を 15 回繰り返した。【結果と考察】Fig. 1 (左側縦軸)に、O₂ プラズマ処理時間に依存した酸化膜厚の変化を示す。この変化過程は、増加、減少、一定の3領域(I、II、III)に区分でき[2]、膜厚約 2nm でセルフリミットになった。一方 Pt 膜厚(図なし)は、領域I、IIで単調に減少した。領域IIIでは約 0.6 nm/min 以下の低レートで減少した。また Pt エッチングイールド(Fig.1 右側縦軸)は初期値の 1/2 以下程度まで大きく低下した。イオンのピークエネルギー値は約 40-70eV(Bias 10W 条件除外)であった。これらの結果は、比較的低エネルギーのイオンによる O₂ プラズマ処理時の酸化膜成長と Pt エッチングが競争的に進行し、Pt 表面での酸化膜生

成に伴い、Yi が低下したことを示唆している。さらに、セルフリミット酸化膜の生成時点で O₂ プラズマ処理を停止することで、レート低下を抑制した Pt エッチング可能と推測した。Fig. 2 に 1st step: 2min、イオンのピークエネルギー値:約 70eV、2nd step: FAV 2min の条件でパターン付 Pt 薄膜を 15 サイクル処理した後の断面 SEM 写真を示す。約 1.3 nm/cycle のレートで垂直方向へエッチングされ、側壁角度は約 82° であった。

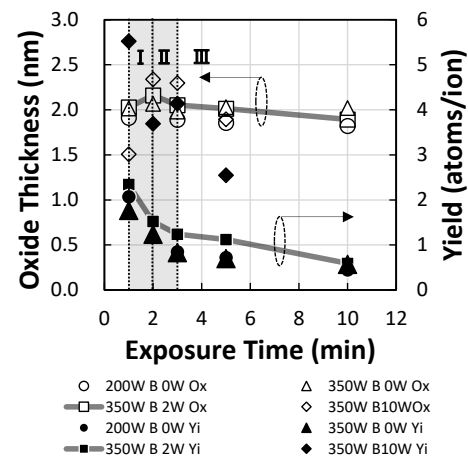


Fig. 1. Oxide thicknesses and Pt etching yields as a function of O₂ plasma exposure time.

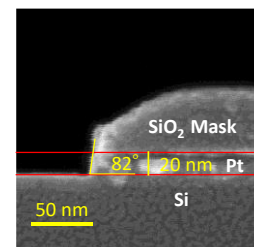


Fig. 2. A SEM image of cyclic etched Pt film.

参考文献

- [1] T. T. N. Nguyen et al. , Appl. Surf. Sci., 687, 162325 (2025).
- [2] W. Gerhard, et al. , Z. Phys. B, 54,59 (1983).

電子線支援原子層エッチングにおけるフッ素化 GaN 表面の反応性評価 Reactivity of Fluorinated GaN Surface in Electron-Beam-Assisted Atomic Layer Etching

名大院工¹, 名大低温プラズマ科学研究センター²

○(M1)島津 大隼¹, (M2)平井 俊也¹, 堤 隆嘉², 関根 誠², 井上 健一², 石川 健治²

Nagoya Univ. Eng¹, Nagoya Univ. cLPS², [○]Daito Shimazu¹, Shunya Hirai¹, Takayoshi Tsutsumi²,

Makoto Sekine², Kenichi Inoue², Kenji Ishikawa²

E-mail: shimazu.daito.p1@s.mail.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに 窒化ガリウム (GaN) は優れた電気特性を有し、次世代パワー半導体材料として期待されている。高性能な GaN トランジスタの実現には、nm 単位の深さ制御かつ低ダメージな異方性のエッチング技術が必要である^[1-2]。そこで、電子線と XeF₂による GaN 表面のフッ化改質と、塩素系ガスによる脱離反応を組み合わせた異方性の原子層エッチング (ALE) が考案された^[3]。電子線支援による nm 単位の自己制限的なフッ化改質は実証されているが、塩化処理は未報告である。そこで我々は、電子線と XeF₂でフッ化改質した GaN の ALE プロセス解明を試みている。今回の報告では、フッ化改質後に塩素系ガスを供給し、X 線光電子分光法 (XPS) により表面状態を解析した。

2. 実験方法 サンプルを真空装置に搬送後、XeF₂と電子線をによるフッ化処理及び XPS 測定を行い、その後、別装置にて Cl₂ガスによる塩化処理と XPS 測定を実施した。フッ化処理は電子のエネルギー500 eV、出力電流値 20 μ A、XeF₂圧力 1.5×10^{-4} Pa、照射時間 90 分、室温で行った。塩化処理は Cl₂ガス流量 10 sccm、照射時間 60 分、室温で測定した。XPS 測定は取り出し角 30°(検出深さ約 3.9 nm)で行った。

3. 実験結果と考察 Fig.1 に初期状態、フッ化処理後、塩化装置への搬送直後(塩化処理前)、および塩化処理後の Ga3d 軌道の XPS スペクトルを示す。Fig.1 から、フッ化装置から塩化装

置へ搬送する際の大気曝露時に、フッ化処理によって活性化された表面、特に Ga-F₃ 結合が Ga-O 結合に変換され、塩化反応を抑制したことが確認できる。理由として、Ga-O 結合は Ga-Cl 結合に比べて結合エネルギーが大きく、熱力学的により安定であるため、塩化処理時において表面酸化膜が不活性となったことが考えられる。これらの結果をもとに、電子線支援による ALE では、*in-situ* での表面分析が重要であることが示唆される。

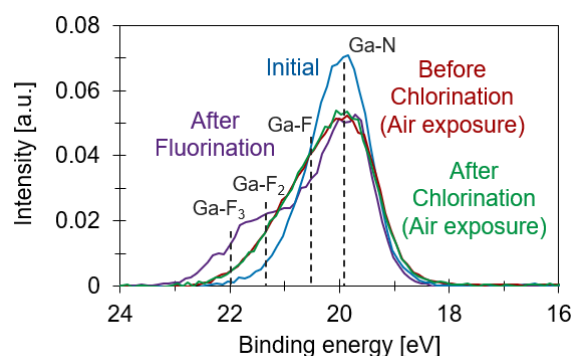


Fig. 1. XPS spectra for Ga3d of the GaN surface.

4. 参考文献

- [1] J. J. Freedman *et al.*, Appl. Phys. Express 7, 041003 (2014).
- [2] T. Ohba *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 56,06HB06 (2017).
- [3] 泉 祐輔, “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,” 第 85 回応用物理学会春季学術講演会, 18p-A31-4, 新潟, (2024)

CH₄ プラズマにおける GaN のエッチング特性

Etching characteristics of GaN in CH₄ plasmas

○工藤 柊音, 高橋 和生, (京都工芸繊維大学 電子システム工学専攻)

°Shuto Kudo, Kazuo Takahashi, (Dept. of Electronics, Kyoto Institute of Technology)

E-mail: m25621002@edu.kit.ac.jp

1. 背景・目的

GaN のドライエッチングにおいて、塩素系プラズマは、エッチング速度が大きいことから、幅広く利用されている[1]。一方で、塩素ベースプラズマにより誘起されるダメージが次世代パワーデバイスの実現の妨げとなることも報告されている[2]。また、塩素ベースプラズマは有毒性や腐食性、N/Ga 比の低下などのデメリットを有している。本研究では CH₄ プラズマで効率的にエッチングができる条件を探索し、その際のエッチング機構の解明を目的とする。

2. 実験方法

GaN、Si を Si ウェハの上に載せ、それぞれの基板の一部をガラスで覆うことによりマスクとし、誘導結合プラズマ(ICP)を発生させ、エッチングを行った。その際、自己バイアス電圧-100 V となるように制御した。ガスは CH₄/O₂/Ar の混合ガスを使用し、ガス総流量を 40 SCCM、Ar を 20 SCCM とし、ガス流量比[O₂]/([O₂]+[CH₄])を変化させた。エッチング後の試料については、触針段差計によるエッチング深さの測定、X 線光電子分光法(XPS)による表面の化学組成分析を行った。

3. 実験結果・考察

図 1 にガス流量比[O₂]/([O₂]+[CH₄])を変化させたときの GaN と Si のエッチレートを示す。GaN に注目すると、ガス流量比が 0 のときは基板に膜が堆積した。ここでは、基板表面において炭素の

堆積が主となりエッチングが阻害された。ガス流量比が 1.0 のときは、エッチレートの値が大きいことから、酸素は GaN のエッチングに直接寄与しないと考えられる。ガス流量比が 0.5 のとき、エッチレートは最大の 41 nm/min が得られていることから、CH₄ と O₂ の混合ガスが GaN のエッチングに有効であることが示唆される。O₂ により、反応容器内の過剰な炭素が CO₂ となったことで、堆積が妨げられ、CH_x 種がエッチャントとなり、エッチングが進行したと考えられる。

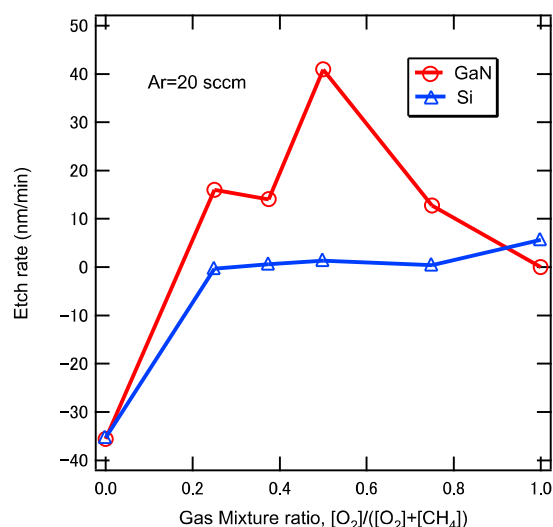


Fig. 1. Etch rates of GaN, Si and in CH₄/O₂/Ar plasmas plotted as functions of gas-mixture ratio of [O₂]/([CH₄] + [O₂]).

[1] Thibaut Meyer, Camille Petit-Etienne and Erwine Pargon, J. Vac. Sci. Technol. A 40, 023202 (2022).

[2] Tsutsumi Takayoshi et al., J. Plasma Fusion Res., 97, 517-521 (2021).

プラズマエッチングによるダイヤモンドトレンチ形状の精密制御

Precise Control of Diamond Trench Profile Using Plasma Etching

名大院工¹, 名大プラズマ² ○(M2) 大矢 拓人¹, トラン トラン グエン²,

グエン ティ トウイ ガー², 井上 健一², 堤 隆嘉², 石川 健治²

Nagoya Univ. Eng¹, Nagoya Univ. cLPS², °Takuto Oya¹, Tran Trung Nguyen²,

Thi-Thuy-Nga Nguyen², Kenichi Inoue², Takayoshi Tsutsumi², and Kenji Ishikawa²

E-mail: oya.takuto.fl@s.mail.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに ダイアモンドの縦型電界効果トランジスタ (FET) ではゲートトレンチ形状の精密な制御が不可欠である。本研究では、プラズマエッチング条件によってトレンチ形状の変化について調べ、その高精度かつ安定な形成する手法を開発している。

2. 実験方法 (001)ダイヤモンド基板上に、厚さ 900 nm の SiO₂を堆積し、1~3 μm の幅のライン & スペースのパターンをフォトリソで形成し、これをマスクとして SiO₂およびダイヤモンドを順次エッチングした。誘導性結合プラズマ (ICP) エッチング装置を用い、ダイヤモンドエッチングには、O₂に 1.5%の流量比の CF₄の添加の有無を評価し、総流量 100 sccm、励起 (RF) 電力 1200 W、バイアス電力 300 W、圧力 2 Pa、処理時間 8 分の条件でエッチングを行った。その後、断面観察部を Pt 膜で保護し、収束イオンビーム走査電子顕微鏡 (FIB-SEM) により断面観察した。

3. 結果と考察 酸素のみでエッチングした場合のトレンチ形状では、高いバイアスパワーになるほど、マスク材料の SiO₂がスパッタ再付着し、側壁近傍には意図しないピラー構造の形成や付着が確認された。このピラー構造について、エネルギー分散 X 線分析 (EDX) により Si および O の存在が確認され、SiO₂マスク由来のスパッタ再付着が原因であると考えられた。この再付着物の抑制を目的として CF₄ガスを少量添加した。

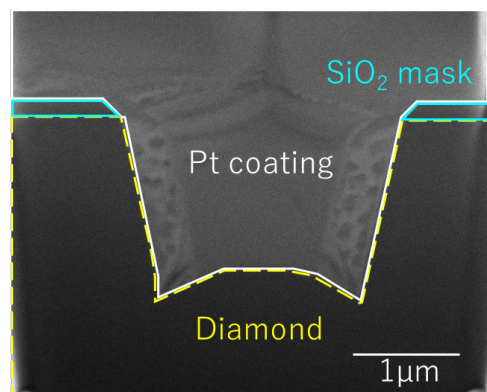


Fig. 1. Trench profile after etching with O₂ / CF₄ = 98.5 / 1.5 (sccm)

次に、酸素に流量比 1.5%の CF₄ガスを添加してエッチングし、Fig.1 にトレンチ形状の SEM 画像を示す。CF₄添加により SiO₂由来の再付着が抑制され、ピラー構造や形状異常は顕著に低減された。さらに、安定したトレンチ形成が可能となることが示唆された一方、トレンチ底部には依然としてサブトレンチ形状が見られ、高バイアス電力によるイオンエネルギーの影響が要因と考えられた。側壁の角度と下部のコーナーの形状について、エッチング条件の依存性を調べ、底部形状をより理想的なラウンド形状とするため、バイアス条件の最適化を検討した。

謝辞 電子顕微鏡施設の樋口公孝博士には FIB-SEM 観察の技術支援をいただきましたので、感謝の意を表します。

参考文献 [1] J. Tsunoda et al. IEEE Trans. Elect. Dev. 68, 3490 (2021).

2 ステップ TiN 平坦加工プロセスにおける加工レート向上法

Improvement of Etching Rate for Two-step Process of TiN

日立研開¹, 日立ハイテク² ○益子侑大¹, 岩瀬拓¹, 佐竹真¹, 園田靖², 田中基裕²,
小藤直行², 前田賢治²

Hitachi, Ltd., R&D Group¹, Hitachi High-Tech Corp.², ○Yudai Mashiko¹, Taku Iwase¹,
Makoto Satake¹, Yasushi Sonoda², Motohiro Tanaka², Naoyuki Kofuji², and Kenji Maeda²

E-mail: yudai.mashiko.wb@hitachi.com

はじめに

先端半導体ロジックデバイスの作成に必要なコンタクトプラグの形成では、TiN の平坦加工が必要である。しかし、加工前に形成された Seam の拡大に伴う加工深さばらつき(σ_{EA})の増加が課題である。その抑制法として、予め形成した堆積膜越しに Cl ラジカルを供給する 2 ステッププロセス(Fig. 1)を提案し、平坦加工性の向上を実証した[1,2]。本研究では、加工レートを向上するため、Cl ラジカルの供給量の増加が期待できる 2nd step の高圧化を検討した。

実験方法

本検討では Hitachi High-Tech 製の RAXIO®[3] を用い、10 nm 以上の堆積膜を形成(1st step)後、堆積膜越しに TiN を加工(2nd step)した。

結果

2nd step を 0.2 Pa から 9.6 Pa に高圧化することで、TiN 加工レートが 8.2 倍に増加した。これは、TiN 表面に到達する Cl ラジカル量が増加したためである。一方、Fig. 2 に示す通り、加工レートの増加に伴い、 σ_{EA} が増加した。TiN のエッチングは Cl ラジカル供給量(f)の増加に伴い、閾値 f_{th} で供給律速から反応律速に移ると考える(Fig. 3)。そこで、 σ_{EA} 増加の原因を明確にするため、Fig. 3 の依存性を用いて形状シミュレーションを行った。TiN 表面に到達する f が供給律速と反応律速になる場合で比較した結果を Fig. 4 に示す。Cl ラジカルの供給量が少ない供給律速では、 σ_{EA} 増加原因である Seam の拡大を抑制できる。一方、ラジカル供給量が過剰な反応律速では、Seam が拡大することがわかった。このことから、高圧化によりラジカルの供給量が f_{th} を超過したため、 σ_{EA} が増加したと考えられる。また、 f_{th} を増加することで σ_{EA} を抑制したまま加工レートを増大できる見通しを得た。

参考文献

- [1] Y. Mashiko *et al.*, Proc. of DPS. (2024).
- [2] 益子侑大 他, 応用物理学会春. (2025).
- [3] T. Iwase *et al.*, Proc. of SPIE. (2025).

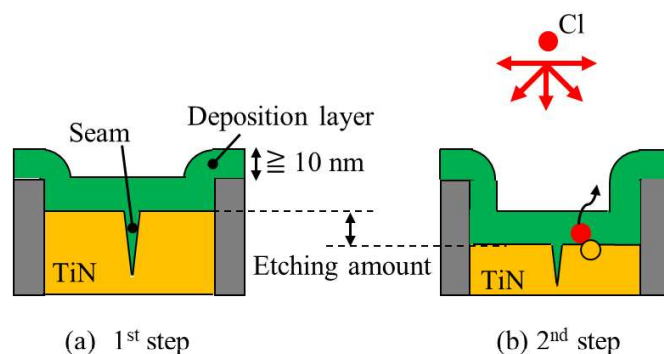


Fig. 1 Two-step etching process

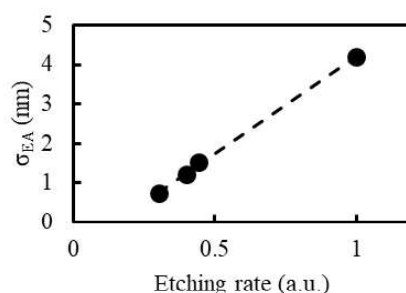


Fig. 2 Relationship between etching rate and σ_{EA} .

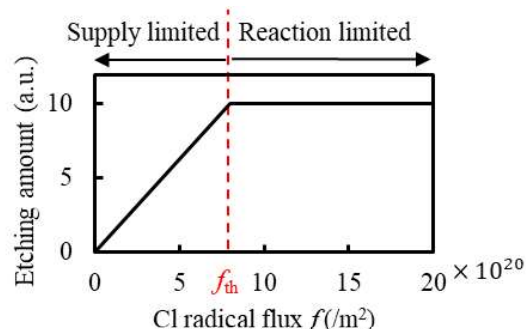


Fig. 3 Simulation condition of threshold flux.

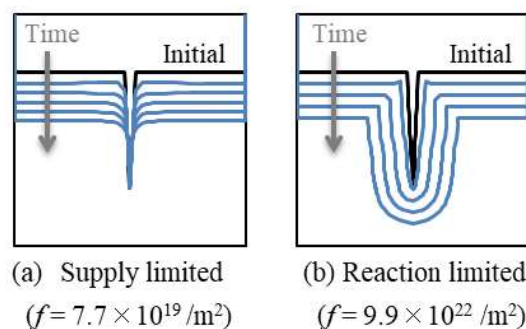


Fig. 4 Simulation result of etch profile

ヨウ素イオン照射による W 表面におけるエッチング反応の評価

Evaluation of W etching by energetic iodine ion

阪大院工¹, Samsung Electronics²,

○(M2) 柳沢 拓真¹, Hojun Kang¹, Song-Yun Kang², Dongkyu Lee², Yuna Lee²,

唐橋 一浩¹, 浜口 智志¹

Osaka Univ.¹, Samsung Electronics², °Takuma Yanagisawa¹, Hojun Kang¹, Song-Yun Kang²,

Dongkyu Lee², Yuna Lee², Kazuhiro Karahashi¹, Satoshi Hamaguchi¹

E-mail: t.yanagisawa@mapse.eng.osaka-u.ac.jp

[背景]現在、NAND 型フラッシュメモリや DRAM は処理速度の向上と大容量化にともない三次元に集積することが求められており、アスペクト比(深さ／孔径)が大きい HAR(High Aspect Ratio)エッチング技術が不可欠となっている。HAR エッチングでは、孔底部においてラジカルの供給が不足するという課題があり、高エネルギーのイオンをエッチャントとするプロセスが用いられている。プロセスの構築には高エネルギーイオンによるエッチング特性や材料表面反応などの基礎データが必要である。しかし質量が大きく、高い物理的スパッタリング効果に加え、化学反応性を持つ可能性がある I^+ のエッチング特性についての基礎データは不足している。本研究では、質量分離イオンビーム装置を用いて、次世代マスク材料として期待される W に対して I^+ を照射し、 I^+ のエッチング特性を評価した。

[実験]本実験では、質量分離イオンビーム装置を用いて、500~4000 eV の範囲で Xe^+ 、 I^+ 、および Ar^+ イオンを W 試料に照射し、エッチングイールドを測定することで、 I^+ が W エッチング反応に与える効果を評価した。

[結果]下図は個々のイオンの W に対するエッチングイールドの測定結果である。 Xe^+ 、 Ar^+ は物理的にエッチングが進行するため、これらを比較することで W エッチングにおける照射イオンの質量依存性を評価した。 Xe^+ のエッチングイールドは Ar^+ よりも高い値を示しており、W エッチングにおいて照射イオンの質量の影響が大きいことが明らかになった。また質量の近い Xe^+ と I^+ を比較することで I^+ の化学的な効果を評価した。 I^+ は Xe^+ よりもエッチングイールドが低く、化学的な

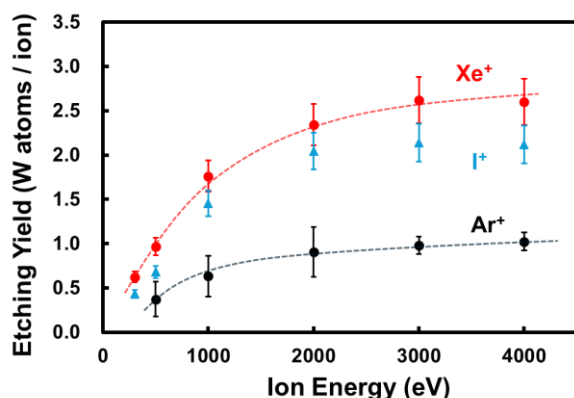


図 イオン照射による W エッチングイールド

効果によるエッチング促進効果は存在しないことが明らかになった。これらの結果から、 I^+ をエッチャントとするプロセスでは、 I^+ の質量により孔底部では効率的にエッチングが進行する。しかし物理的なスパッタリングが支配的であるため、エッチングにより高精度な垂直形状を得るためには、I を含んだ化学的に促進効果が期待できるエッチャントの探索が必要である。

気相中ラジカル組成比が CF_x の付着確率に及ぼす影響

Effect of Gas-Phase Radical Composition Ratio on CF_x Sticking Probability

名大院工¹, 名大プラズマ²・(M2) 来島 拓海¹, 堤 隆嘉², 関根 誠², 井上 健一², 石川 健治²

Nagoya Univ. Eng.¹, Nagoya Univ. cLPS²・Takumi Kurushima¹, Takayoshi Tsutsumi²,

Makoto Sekine², Kenichi Inoue², Kenji Ishikawa²

E-mail: kurushima.takumi.m4@s.mail.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに 高アスペクト比エッチング技術の確立に向け、実測が困難な微細孔内での反応や粒子輸送を明らかにするためにシミュレーションを用いた研究が活発に行われている^[1]。しかし、シミュレーションで用いる粒子輸送モデルではラジカルの側壁保護膜に対する付着確率が実測に基づいた値に設定されておらず、実際の粒子輸送を再現できていないといった課題が残っている。そこで、我々はホール内の側壁保護膜に対する付着確率を、微細孔を通過したラジカル量に基づいて推定する手法の確立に取り組み、 C_4F_8 プラズマ中の C_xF_y ラジカルの付着確率を特定した。今回は、材料ガスを CF_4 に変更し、その進展について報告する。

2. 実験手法 CCP 装置に CF_4/Ar の混合ガスを導入し、RF 電力 (13.56MHz) を 300 W、プロセス圧力を 2 Pa に設定し実験を行った。装置に四重極型質量分析計 (QMS) を取り付け、QMS 先端のオリフィスのアスペクト比を 1, 5, 10 と変化させることで異なるアスペクト比の穴を通る CF_x の通過量を調査した。

3. 結果と考察 前回実験での $C_4F_8/Ar/O_2$ プラズマと今回の CF_4/Ar プラズマにおける主要な中性粒子種を Fig.1 に示す。オリフィスのアスペクト比は 5, 中性粒子をイオン化する電子エネルギーは 30 eV に設定した。 C_4F_8 より CF_4 のプラズマの方が F リッチな中性粒子 (CF_3) の割合が大きく、側壁保護膜もより F リッチな膜になることが予想される。また、詳細なラジ

カルの通過量を計測するために CF_4/Ar プラズマ中の CF , CF_2 , CF_3 について閾値イオン化質量分析法を用いてラジカル量の測定を行い、それぞれの通過量のアスペクト比依存性を得た。さらにモンテカルロシミュレーション^[2]を用いて任意の付着確率における通過量を予測し、実測結果と比較することでラジカルの付着確率の定量化を行った。以上の結果から、 CF_4/Ar プラズマ中の CF_x の付着確率を $C_4F_8/Ar/O_2$ プラズマの場合と比較し、側壁保護膜の膜質と付着確率の関係について議論する。

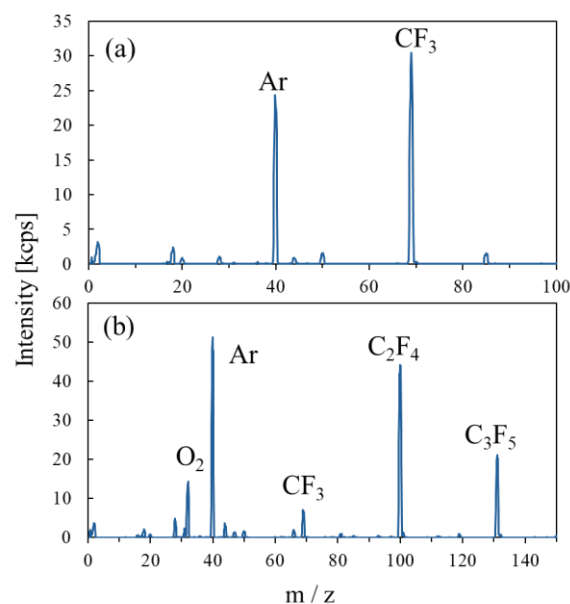


Fig. 1. Major neutral species in (a) CF_4/Ar (90/10 sccm, 2 Pa, 300 W) plasma and (b) $C_4F_8/Ar/O_2$ plasma (48/54/48 sccm, 1 Pa, 200 W).

4. 参考文献

- [1] S. Huang *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A 37(3), 031304 (2019).
- [2] N. Matsuda, J. Plasma Fusion Res. 76(6), 568, (2000).

プラズマ CVD SiO₂ 表面のシリル化による
低温ガスエッチングに対する保護膜形成

Protection layer for plasma-CVD SiO₂ film against low-temperature HF gas etching.

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

3D NANDや3D DRAMといった高積層デバイスでは、高アスペクト比のパターン側壁に形成された犠牲膜や機能性膜を横方向にラテラルエッチングする必要がある。ここで重要となるのは積層方向に対するラテラルエッチング量の制御性である。特に近年では、パターン底部だけを選択的にラテラルエッチングする要求が高まっている。この要求に対して、ガスエッチングに代表されるコンフォーマルなラテラルエッチング技術に加えて、パターン頂部から中腹部までの側壁保護プロセスが必要となる。この保護膜形成プロセスも高い深さ均一性が必要となることから、気相処理が有効である。また、エッチング耐性の高さと剥離の容易性から、カーボン系材料の保護膜が好ましい。そこで、気相処理でSiO₂表面に単分子膜が形成できるシリル化処理による保護膜形成プロセスを検討した[1,2]。

使用したサンプルはSi基板上にプラズマCVD法で成膜したSiO₂膜(P-SiO₂)である。常温常圧のケース(容積 825 ml)内に薬液入りビーカーとアッシング処理した小片サンプル(20 mm角)を同封し、薬液蒸気に暴露することでシリル化を行った。使用した薬液はHexamethyl-disilazane (HMDS)、Trimethylchlorosilane (TMCS)、N-Trimethylsilyl-dimethylamine (TMSDMA)である。一般に、本評価に用いた薬液はSiO₂表面の-OH基終端を-CH₃基終端に置換する。このため、SiO₂表面は親水性から疎水性へ変化する。そこで、シリル化処理前後のサンプルに対して水の接触角測定を行い、単分子膜の有無を確認した。Figure 1に各サンプルの水の接触角測定結果を示す。どの薬液処理もアッシング後のP-SiO₂膜と比べて接触角が増加したことから、それぞれ単分子膜が形成されていると判断した。

次に、薬液蒸気に暴露した各サンプルのHFガスエッチング特性を評価した。エッチング条件は、チャンバ圧力：900 Pa、HF流量：0.8 L/min、ステージ温度：-40°Cである。Figure 2にエッチング時間に対するP-SiO₂膜のエッチング量を示す。図から、どのサンプルもエッチング時間とともにエッチング量が線形増加することがわかる。Table 1に各サンプルのインキュベーション時間とエッチレート(E/R)を示す。シリル化処理によってE/Rはほぼ変わらず、インキュベーション時間が長くなることがわかる。これはP-SiO₂膜上に形成された単分子膜が保護膜として働き、エッチング反応を阻害したためだと推測している。本評価では、インキュベーション時間が最も長いTMSDMAが保護膜形成に適した薬剤であると考えている。

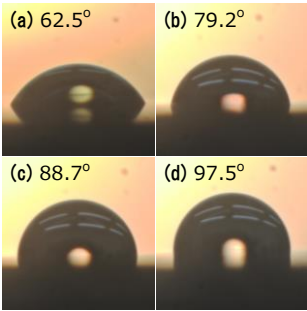


Figure 1 The side profiles and contact angles of pure water droplets on (a) P-SiO₂ and ones exposed to (b) HMDS, (c) TMCS, and (d) TMSDMA.

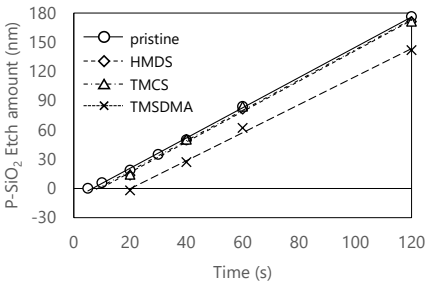


Figure 2 Etch time dependence of P-SiO₂ etching amounts, pristine P-SiO₂ (○) and ones exposed to HMDS (◇), TMCS (△), and TMSDMA (×).

Table 1 The incubation times and the etch rates of P-SiO₂ and ones exposed to various silylation reagent vapors.

	Incubation time (s)	Etch rate (nm/min)
pristine	6.7	93.1
HMDS	9.4	93.6
TMCS	8.5	93.3
TMSDMA	20.2	86.3

[1] T. Imada, et al., Jpn. J. Appl. Phys., vol. 51, p. 071502, (2015), [2] K. Kinoshita, et al., MRS Conf. Proc. AMC2007, p. 513, (2007).

ラジカル種の深さ依存性が Si エッチング中の側壁保護に与える影響の調査

Investigation of the Influence of Depth Dependence of Radical Species in Sidewall Protection during Si Etching

名大院工¹, 名大プラズマ² ○(M2)土岡 柊斗¹, 井上 健一², 堤 隆嘉², 関根 誠², 石川 健治²

Nagoya Univ. Eng.¹, Nagoya Univ. cLPS² ○Shuto Tsuchioka¹, Kenichi Inoue²,

Takayoshi Tsutsumi², Makoto Sekine², Kenji Ishikawa²

E-mail: tsuchioka.shuto.w6@s.mail.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

半導体デバイスの3次元集積にシリコン貫通ビア (Through Si Via : TSV) の極小ビア径の精密な高アスペクト比エッチング技術が必要不可欠である。Si の SF_6/O_2 による反応性イオンエッチング^[1]では、微細構造内のエッチングの反応メカニズムをモデル化して、精密な形状制御するまでには解明されていない。本研究ではフッ素と酸素のラジカルをパラメータとして Si の高アスペクト比エッチングを行い、形成される構造の断面形状を決定する側壁への影響を調べた。

2. 実験方法

誘導結合プラズマ(ICP)装置に SF_6/O_2 の混合ガスを導入し、ガス総流量は 50 sccm に固定し、アンテナ電力 (13.56 MHz) は 500 W、バイアス電力 (13.56 MHz) は 50 W、プロセス圧力は 4 Pa の条件に設定し、180 秒間のエッチングを行った。試料には、厚さ 500 nm の SiO_2 マスクに 120 nm の幅を持つパターンを形成した Si 基板を用いた。 O_2 流量比を 0 ~ 50%で変化させ、エッチング後の断面形状を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。また、エッチング条件での各種イオンとラジカルの密度についてプラズマチャンバー内をモデル化した気相シミュレーションにより求めた。

3. 実験結果と考察

エッチング形状断面結果を Fig.1 に示す。側壁保護の結果が O_2 流量比 0%~20%と 30%~50%で異なっている。気相シミュレーションでFラジカルとOラジカルのフラックス比(F/O)を求めた。Fラジカルは変化がなく、Oラジカルが大きく変化し、F/O が 60 を下回ると側壁保護が機能したことが分かった。Si 表面までの酸素の輸送が 30%以上で実現できていたためと考察する。さらに、微細構造内の深さ方向への F/O の変化を計算し、 O_2 流量比が 30%以上での側壁保護効果の形状の影響を見積もった。

4. 参考文献

[1] T. Sakuishi et al., J. Appl. Phys., 75, 12 (2004)

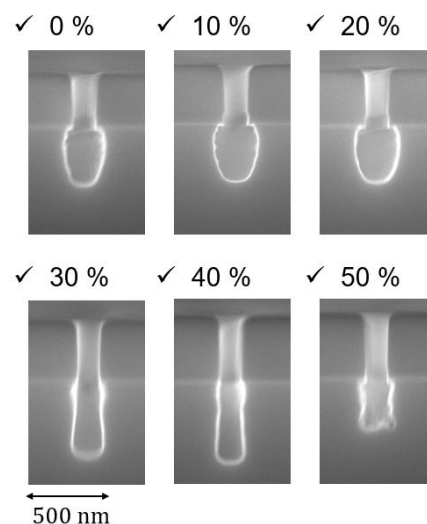


Fig.1. Cross-sectional SEM images of 500-nm-thick SiO_2 masked Si profiles etched by different O_2 flow rate ratio (0-50%) in SF_6/O_2 plasma.

エッチングガス解離過程の光電子-光イオンコインシデンスによる分析

Elucidation of primary dissociation mechanisms of hydrofluorocarbons based on photoelectron-photoion coincidence (PEPICO) measurements

名大工¹, 分子研² トラン トラン グエン¹, 岩山 洋士², 林 俊雄¹,

井上 健一¹, 堤 隆嘉¹, °石川 健治¹

Nagoya Univ.¹, UV Synchrotron Facility² Tran Trung Nguyen¹, Hiroshi Iwayama², Toshio Hayashi¹,

Kenichi Inoue¹, Takayoshi Tsutsumi¹, and °Kenji Ishikawa¹

E-mail: ishikawa.kenji@nagoya-u.jp

はじめに これまで、高効率で高性能な高アスペクト比をもつ構造のプラズマエッチングを実施するために、ガス構造からイオンとラジカルの生成を制御するで、エッチングガスの機能を引き出すことに取り組んできた。解離過程の解析には、シンクロトロン真空紫外光をもちいた光電子-光イオンコインシデンス (PEPICO) 測定を実施してきた。既に、ハイドロフルオロカーボンの解離予測について、計算化学 [1], エッチング特性 [2], PEPICO [3]により $C_2H_xF_{6-x}$ の C_2 分子を報告してきた。今回、エッチング特性が報告 [4]されている C_3 分子の一つである C_3HF_5 (CF_3CHCF_3)について調べたので報告する [5]。

実験手法 PEPICO 測定は、UVSOR BL3B ビームラインにおいて、真空紫外光 (10–26 eV) を分光してガスに照射し、解離イオン化で生じる光電子検出器と時間飛行型質量分析器のコインシデンス測定を実施した。

結果と考察 C_3HF_5 の解離光イオン化は、20 eV を閾値に $C_3HF_4^+$ および $C_3F_4^+$ を主要なフラグメントイオンとして検出した。母ガスの $C_3HF_5^+$ に加え、二次的な解離経路で生じる $C_3F_3^+$ や $C_2F_2^+$ などのフラグメントも見られる。Fig. 1 には、イオン収量曲線から光子エネルギーに依存した解離の進行をまとめた。14 eV 未満では母ガスイオンが 80%以上を占め、H の解離 $C_3F_5^+$ が約 20%であった。14 eV を超えて急激に、F の解離 $C_3HF_4^+$ および、HF の解離 $C_3F_4^+$ が主要な生成物となる。生成される

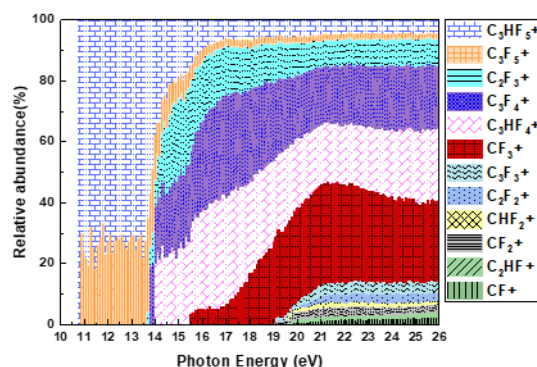


Fig.1 Relative abundance curves of the fragment ions produced from the photoionization of C_3HF_5 . (Reprinted from [5])

C_xHyF_z が SiN に、 C_xF_y が SiO_2 のエッチングにおいて効率的に働き揮発させる機構を紹介する。

謝辞 本研究は分子研 BL3B UVSOR, ならびに ASPIRE JPMJAP2321 の支援を受けた。ガス提供に関して関東電化工業に感謝する。

参考文献 [1] T. Hayashi, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 58, SEEF01 (2019). [2] S N Hsiao, et al., Appl. Surf. Sci. 541, 148439 (2021). [3] T N Tran, et al., Appl. Surf. Sci. 684, 161815 (2025). [4] C. Abe, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 63, 06SP10 (2024). [5] T N Tran et al., Sci. Rep. 15, 9507 (2025).

CF₃OCF₃ 分子の電子物性と解離

Electronic properties and dissociation channels of CF₃OCF₃ molecule

○林 俊雄、石川健治、関根 誠、堀 勝 (名古屋大)

°Toshio Hayashi, Kenji Ishikawa, Makoto Sekine, Masaru Hori (Nagoya Univ.)

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

はじめに

Perfluoro-dimethyl-ether(CF₃OCF₃)がプラズマ中でどのように解離するのか計算化学を用いて解析しその特性についてどのような議論が出来るか試みる。

計算方法

計算には Gaussian09 プログラムを用い、構造及びイオン化電位を求めるのに B3LYP/6-311+G(d) を、励起状態のエネルギーを求めるのに EOMCCSD 及び TD-SCF CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ を用いた。

結果と考察

図 1 に垂直イオン化ポテンシャルと解離するイオンの出現電位を示す。イオン化が起ると自動的に CF₃⁺イオンが生成される。カウンター・パートの CF₃O は少しエネルギーの高いところで会合状態(CF₂O-F)から COF₂ + F に解離することが分かる。この時の会合エネルギーは約 0.75 eV であり、垂直イオン化エネルギーよりも僅か 0.45 eV 高いだけなのでほぼイオン化時に CF₃⁺ + COF₂ + F になると見ることができる。CF₃ + CF₃O⁺が形成されるのは 17 eV 以上なのでプラズマ中のイオン種としては主として CF₃⁺イオンになると考えられる。

図 2 は CF₃-OCF₃ の結合距離を関数とする励起状態のポテンシャル曲線である。励起状態の多くが解離性であることを示している。この解離で CF₃ ラジカルと OCF₃ ラジカルが出来るが、上に述べたように、OCF₃ は不安定で 0.9 eV の解離時に持っている内部余剰エネルギーで COF₂ + F に解離すると考えられる。CF₃ 基の C-F 結合部でも同様に解離性を示すことから CF₃OCF₂ + F の解離の起ることも予想される。この解離では一部イオン対(CF₃OCF₂⁺ + F⁻)が起ることも考えられる。

したがって、このガスを用いるとイオン化過程で主として CF₃⁺イオンが生成され、励起過程で CF₃ ラジカル、COF₂ 分子、F 原子が生成されると考えられる。

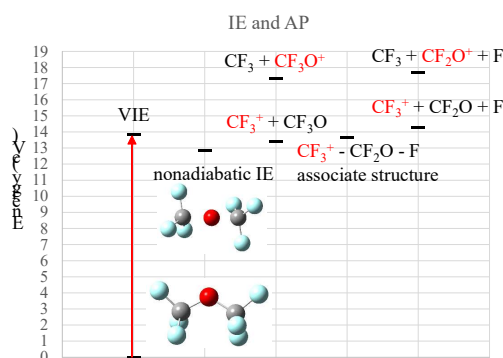


図 1 I.P.及び A.P.

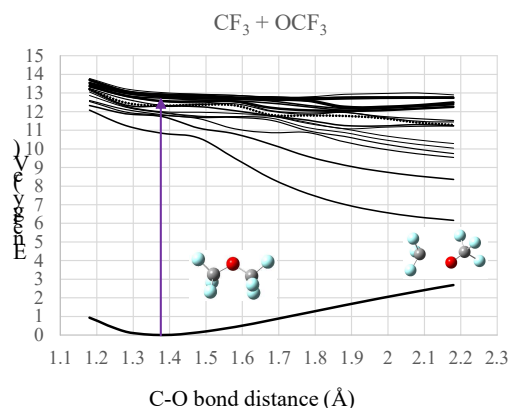


図 2 励起状態のポテンシャル

CF₃OC₂F₅ 分子の電子物性と解離

Electronic properties and dissociation channels of CF₃OC₂F₅ molecule

○林 俊雄、石川健治、関根 誠、堀 勝 (名古屋大)

°Toshio Hayashi, Kenji Ishikawa, Makoto Sekine, Masaru Hori (Nagoya Univ.)

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

はじめに

Perfluoro-methyl-ethyl-ether(CF₃OC₂F₅)がプラズマ中でどのように解離するのか計算化学を用いて解析しその特性についてどのような議論が出来るか試みる。また、前の講演で明らかにしたCF₃OCF₃ とどのような違いがあるかについても議論する。

計算方法

計算には Gaussian09 プログラムを用い、構造及びイオン化電位を求めるのに B3LYP/6-311+G(d) を、励起状態のエネルギーを求めるのに EOMCCSD 及び TD-SCF CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ を用いた。

結果と考察

図 1 に垂直イオン化ポテンシャルと解離するイオンの出現電位を示す。イオン化が起ると自動的に CF₃⁺イオンが生成されるのは同じであるがその起源が C₂F₅ 基に由来するところが異なる。カウンター・パートの CF₃OCF₂ は同時に生成され僅かに高いエネルギー(0.01 eV)で CF₃ + COF₂ に解離する。従って、イオン化時に CF₃⁺ + COF₂ + CF₃ になると見ることができる。COF₂⁺が形成されるのは 16.7 eV なのでプラズマ中のイオン種としては主として CF₃⁺イオンになると考えられる。

図 2 は CF₃-OCF₂CF₃ の結合距離を関数とする励起状態のポテンシャル曲線である。この解離で CF₃ ラジカルと OCF₂CF₃ ラジカルが出来るが、上に述べたように、OCF₂CF₃ は不安定で内部余剰エネルギーで COF₂ + CF₃ に解離すると考えられる。CF₂ や CF₃ 基の C-F 結合部でも同様に解離性を示すことから多くの F の解離を起すことが予想される。この解離では一部イオン対(CF₃OCF₂CF₂⁺ + F⁻)生成が起ると考えられる。

したがって、このガスを用いると、CF₃OCF₃ と同様にイオン化過程で主として CF₃⁺イオンが生成され、励起過程で CF₃ ラジカル、COF₂ 分子、多量の F 原子が生成されると考えられる。

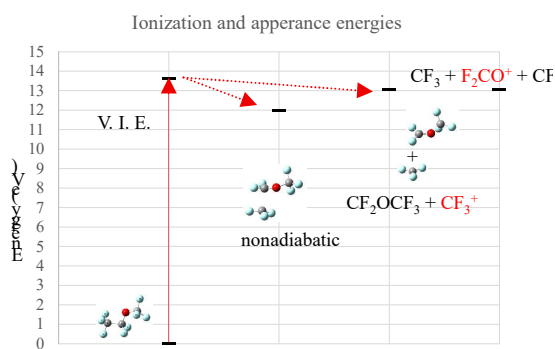


図 1 I.P.及び A.P.

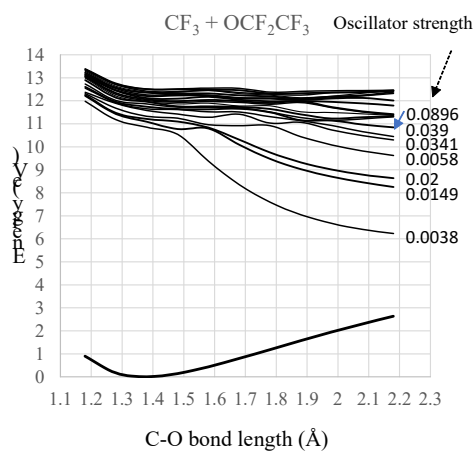


図 2 励起状態のポテンシャル

8 Plasma Electronics | Poster presentation : 8.3 Plasma nanotechnology

[7p-P02-1~5] 8.3 Plasma nanotechnology

[7p-P02-1]

Optical Transparency of Ultra-hydrophobic SiO:CH Particule-deposited Films Deposited by PECVD

○Mayuki Nisio¹, Yasushi Inoue¹, Osamu Takai² (1.Chiba Inst. Technol., 2.SSAME)

[7p-P02-2]

Formation of a Cap Layer to Prevent Carbonation in SiO:CH/Li Thin Films

Kouki Watanabe¹, ○Haruna Abe¹, Yasushi Inoue¹, Osamu Takai² (1.Chiba Inst. Technol., 2.SSAME)

[7p-P02-3]

Hydrogen Shielding Effect of Ti Sputtered Film on High Strength Steel

Yoma Sase¹, ○Mihiro Shimada¹, Yasushi Inoue¹, Shunpei Ozawa¹, Daisuke Terada¹ (1.Chiba Inst. Technol.)

[7p-P02-4]

Development of Li ion battery with Si nanoparticle anode covered by sputtered thin film

○Keigo Terada¹, Tatsuo Ueda¹, Daiki Fujikake¹, Yoshiyuki Hasegawa¹, Ryuta Murase¹, Ryosuke Yamazaki¹, Koki Sakaguchi¹, Giichiro Uchida¹ (1.Meijo Univ.)

[7p-P02-5]

Characterization of ternary Si nanowire thin films and their application to the anode of Li-ion batteries

○Ryosuke Yamazaki¹, Tatsuo Ueda¹, Terada Keigo¹, Yoshiyuki Hasegawa¹, Daiki Fujikake¹, Ryuta Murase¹, Koki Sakaguchi¹, Giichiro Utida¹ (1.Meijo Univ.)

PECVD 法による超はっ水性 SiO:CH 微粒子膜の光学的透明性

Optical Transparency of Ultra-hydrophobic SiO:CH Particulate-deposited Films Deposited by PECVD

千葉工大¹, 表面・超原子研² ○(M1)西尾 舞雪¹, 井上 泰志¹, 高井 治²

Chiba Inst. Technol.¹, SSAME², ○Mayuki Nisio¹, Yasushi Inoue¹, Osamu Takai²

E-mail: s20a3095aw@s.chibakoudai.jp

1. 緒言

有機基含有シリカ(SiO:CH)薄膜は、低誘電性、疎水性、ガスバリア性等の機能を有しており、近年注目されている。先行研究では、プラズマ重合により生成した SiO:CH 微粒子を堆積させ、表面微細凹凸構造を有する SiO:CH 微粒子膜を形成するプロセスが研究されてきた。一方で、SiO:CH 微粒子膜の実用化には課題点が多く、表面の微粒子の形状や大きさによってはっ水性が低下すること、粒子間の結合が弱く微小な応力で膜が破壊されること、透明化の実現には微粒子経が大きいことなどがあげられる。そこで本研究では、水滴接触角 150°以上の超はっ水性を実現する SiO:CH 微粒子膜の可視光領域における透明化を最終目標に、RF 出力が光学的特性に及ぼす影響を調査することを目的とする。

2. 方法

CCP-CVD 装置を使用し、Si(100)基板上に SiO:CH 微粒子膜を成膜した。上部電極は接地電極、下部電極は駆動電極とし、電極間距離を 15 mm とした。原料としてトリメチルビニルシラン(TMVS)を用いた。TMVS:Ar:O₂ それぞれの分圧は 60 Pa:50 Pa:40 Pa、成膜時間は 1 min で一定とした。RF 出力は 50~200 W の間で変化させた。堆積膜の化学結合、微細構造、はっ水性、光学的特性をそれぞれ赤外分光分析(IR)、走査型電子顕微鏡(SEM)、静的水滴接触角計、分光光度計により評価した。

3. 結果と考察

図 1 に、各 RF 出力における駆動電極側試料の IR スペクトルを示す。Si-X-Si の骨格構造と、メチル基及び水素の終端基を持つことから SiO:CH が成膜されていることが確認された。RF 出力が高くなるにつれて C-H バンドはブロード化し、Si-CH₃ バンド強度は減少した。これは、投入電力の増加によって原料分子の Si-CH₃ 結合の解離が促されたとともに、C-H 結合の一部が解離してダングリングボンドとなり、Si-X-Si 骨格構造の一部となったためだと考えられる。図 2 に、各 RF 出力における駆動電極側の試料の表面 SEM 画像を示す。全ての RF 出力において、微粒子が 3D 鎖状に結合して堆積する様子が確認された。また、RF 出力 100 W 以上では RF 出力が高くなるほど粒径が小さくなった。これは、投入電力の増加によってプラズマ密度およびラジカル密度が上昇し、プラズマ中で形成する微粒子の核生成速度が上昇したため、単位体積当たりの微粒子数が増加した結果、個別の微粒子サイズが小さくなったと考えることで説明できる。水滴接触角計によるはっ水特性評価の結果、RF 出力 150 W において、駆動電極・接地電極いずれにおいても、超はっ水性の発現が見られた。図 3 に、各 RF 出力における反射率スペクトルを示す。RF 出力が高いほど、反射率が高くなるとともに干渉によるスペクトル振動が明確になった。これは、微粒子の粒径が小さくなり、光学的に連続膜に近づいたためであると考えられる。

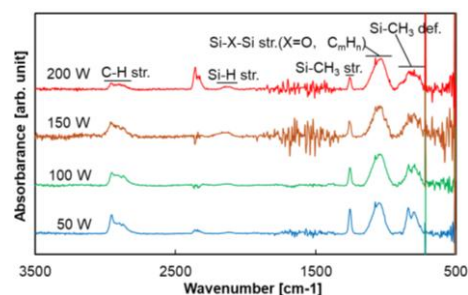


Fig. 1 IR absorption spectra of the films deposited at each RF power on the driving electrode.

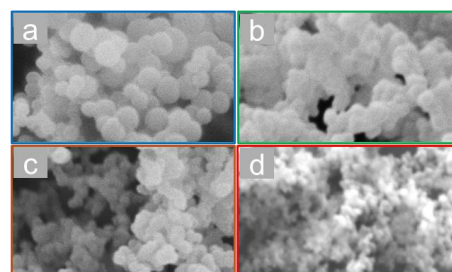


Fig. 2 Surface SEM images of the films deposited on the driving electrode prepared at the RF power of (a): 50 W, (b): 100 W, (c): 150 W, (d): 200 W.

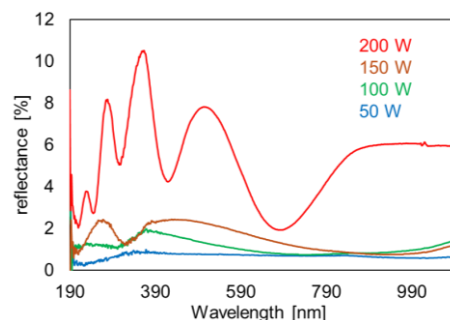


Fig. 3 Reflectance spectra of the films deposited at each RF power on the driving electrode.

SiO:CH/Li 薄膜における炭酸化防止のためのキャップ層の形成

Formation of a Cap Layer to Prevent Carbonation in SiO:CH/Li Thin Films

千葉工大工¹, 表面・超原子研² (B)渡辺 光輝¹, [○](B)安部 春菜¹, 井上 泰志¹, 高井 治²

Chiba Inst. Technol.¹, SSAME², Kouki Watanabe¹, [○]Haruna Abe¹, Yasushi Inoue¹, Osamu Takai²

E-mail: s22a3002kh@s.chibakoudai.jp

1. 緒言

有機基含有シリカ(SiO:CH)は、シロキサン結合の終端官能基に有機基をもつ材料であり、有機官能基の終端構造には微細な空隙が多数存在している。この空隙に、高いイオン電導性を持つ Li をドーピングさせることで、新たに固体電解質のような材料を開発できる可能性があると考えられる。これまでの研究では、原料に用いるトリメチルメトキシシラン (TMMOS) の分圧比が、全圧に対して 1~2% のときに SiO:CH 薄膜への Li ドーピングが確認された。しかし、ドーピングされた Li は大気中の CO₂ と反応し、徐々に炭酸化を起こした。そこで本研究では、プラズマ CVD・スパッタリング複合プロセスを用いて、Li の炭酸化を防ぐキャップ層を形成することを目的とする。

2. 方法

SiO:CH 薄膜の作製には、電極直径 200 mm, 電極間距離 30 mm のプラズマ CVD・スパッタリング複合装置を使用した。Si(100)を基板として接地電極に設置し、駆動電極中央には直径 50 mm の Li₄SiO₄ をターゲットとして設置した。プラズマ生成時は 13.56 MHz の高周波電源を用い、出力を 100 W とした。原料ガスには TMMOS, プラズマガスには Ar を導入し、成膜圧力は 5.0 Pa で一定とした。SiO:CH/Li 成膜時の TMMOS の分圧比 (R) を 0%, 成膜時間を 90 分とした。キャップ層成膜時の TMMOS 分圧比は R=5% および 15%, 成膜時間は 15 分とした。プラズマ発光スペクトル測定に発光分光分析 (OES), 赤外線吸収スペクトル測定に赤外吸収分光法 (IR), 定性分析に X 線光電子分光法 (XPS) を用いた。

3. 結果と考察

キャップ層なし試料 (R=0% 成膜) における大気曝露後の IR 吸収スペクトルを Fig. 1 に、キャップ層あり試料 (R=0% 成膜後に連続して R=15% で成膜) における大気曝露後の IR 吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。Fig. 1 において、1050 cm⁻¹ 付近に Si-O-Si のピーク, 1450 cm⁻¹ 付近に C-O のピークが現れ、後者は時間経過とともに増大した。これは、膜中の Li が大気中の CO₂ と反応し、炭酸化 Li 量が徐々に増加したためであると考えられる。一方 Fig. 2 では、C-O のピークはほとんど確認されず、時間経過によるピークの増大も確認されなかった。また、1260 cm⁻¹ に Si-CH₃ のピーク, 2950 cm⁻¹ 付近に C-H のピーク, 3300~3700 cm⁻¹ に O-H のピークが検出された。このことから、炭酸化を防ぐ SiO:CH のキャップ層が生成されたと考えられる。

4. 結言

本研究では SiO:CH/Li 薄膜の炭酸化防止を目的としたキャップ層の形成を行った。同一装置で、連続して高 TMMOS 分圧比の成膜を行うことにより、Li の炭酸化を防ぐキャップ層を形成することに成功した。

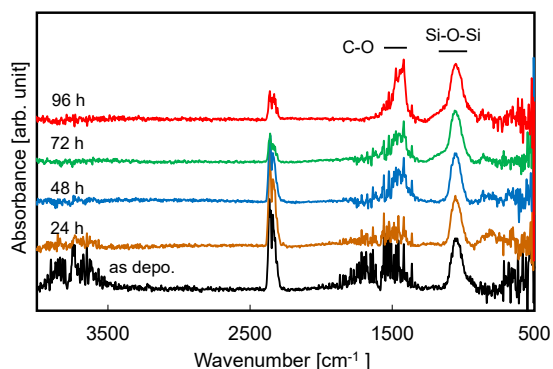


Fig. 1 IR spectra of the SiO:CH/Li film without the cap layer (R=0%) after air exposure.

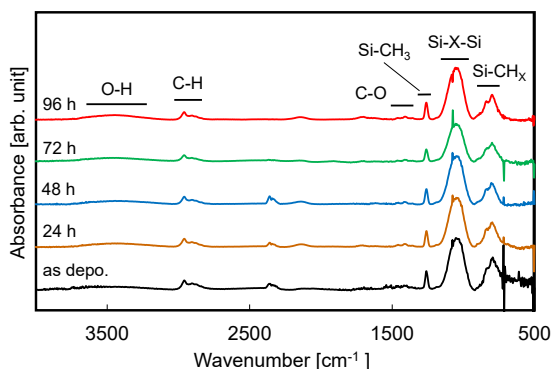


Fig. 2 IR spectra of the SiO:CH/Li film with the cap layer (R=0%+15%) after air exposure

高強度鋼における Ti スパッタ膜の水素遮蔽効果

Hydrogen Shielding Effect of Ti Sputtered Film on High Strength Steel

千葉工大工¹ (B)佐瀬 陽真¹, ○(B)島田 美宙¹, 井上 泰志¹, 小澤 俊平¹, 寺田大將¹

Chiba Inst. Technol.¹, Yoma Sase¹, ○Mihiro Shimada¹, Yasushi Inoue¹, Shunpei Ozawa¹, Daisuke Terada¹

E-mail: s22a3052an@s.chibakoudai.jp

1. 緒言

高強度鋼は建築物などの大型化や高層化により、より高い強度が要求されている。しかし、高強度鋼には遅れ破壊という課題がある。遅れ破壊は常温で静的応力下にある材料が突然脆性的に破壊する現象のことで、直接的な原因は不明だが、材料への水素侵入により引き起こされると考えられている。高強度鋼の腐食を防ぐために Zn めっきが広く利用されているが、Zn の犠牲防食作用において水素が発生し、その水素が鋼中に侵入することによって遅れ破壊が起きる可能性がある。一方、Ti は単体として耐腐食性に優れた材料で、水素吸収効果がある。そこで、Ti 膜を鋼と Zn めっきの間に挿入し、Zn の犠牲防食作用で発生する水素を吸収することによって、遅れ破壊を防ぐことができると考えられる。本研究では、スパッタリング法で Ti 膜を成膜した高強度鋼に Zn めっきを施した際の水素遮蔽効果の調査を目的とした。

2. 方法

試料に SCM440 (クロムモリブデン鋼) を使用した。試料を研磨後、Ti 成膜を行った。成膜は高周波マグネトロンスパッタリング装置を使用し、膜厚を 1 μm とした。成膜チャンバー内を 1.0×10^{-4} Pa まで真空排気後、Ar ガスを 10 sccm で導入し、成膜圧力を 1.0 Pa、高周波出力 150 W とし、60 分間成膜を行った。成膜終了後、一般的な溶融亜鉛めっきプロセスに基づいて Zn めっきを施した。Zn めっき後、 MgSO_4 水溶液を用い、電流密度を 25 A/m^2 として陰極水素チャージ法を用いて試料に水素チャージを行った。水素チャージ後に昇温脱離法を用いて水素量を測定した。装置は四重極質量分析計 (QMS) を用い、 1.0×10^{-5} Pa まで真空排気後、昇温速度を 10°C/min に設定し、脱離水素量の計測を行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に水素チャージ後の SCM440 と Ti 膜を成膜した試料 (SCM/Ti) の昇温脱離実験の結果を示す。水素チャージ後の SCM440 は 150°C 付近に拡散性水素のピーク、 250°C 以上に非拡散性水素のピークが確認された。一方、SCM/Ti では、 250°C 以上の非拡散性水素のピークが確認された。これらのことから、Ti 膜に水素遮蔽効果があることが確認された。

Fig. 2 に水素チャージ後の SCM440、Zn めっきを行った試料 (SCM/Zn)、Ti 膜の上に Zn めっきを行った試料 (SCM/Ti/Zn) の各試料における昇温脱離実験の結果を示す。SCM/Zn では 120°C 付近に拡散性水素のピーク、 220°C 以上に非拡散性水素のピークが確認された。一方、SCM/Ti/Zn では、 250°C 以上の非拡散性水素のピークが見られたが、拡散性水素のピークは確認されなかった。このことから、亜鉛めっきを施しても Ti 膜による水素遮蔽効果があると考えられる。

4. 結言

本研究では高強度鋼における Ti 膜及び Zn めっきの水素遮蔽効果を調査した。Zn めっきを施しても Ti による水素吸収効果があった。

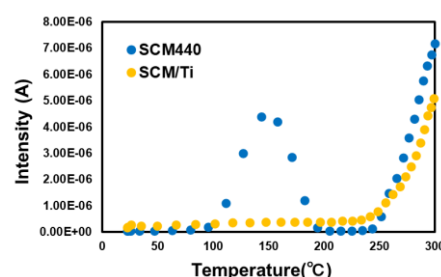


Fig. 1 Relationship of temperature and amount of desorbed hydrogen for the SCM440 and SCM/Ti.

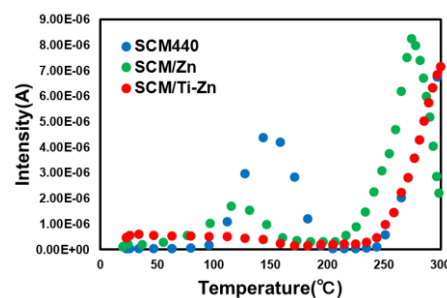


Fig. 2 Relationship of temperature and amount of desorbed hydrogen for the SCM440, SCM/Zn and SCM/Ti/Zn.

Li イオン電池性能における Si 粉体負極への スパッタリング薄膜カバーの効果

Development of Li ion battery with Si nanoparticle anode covered by sputtered thin film

名城大理工¹ °寺田 圭吾¹, 上田 竜雄¹, 藤掛 大貴¹, 長谷川 祥之¹,
村瀬 瑠汰¹, 山崎 稜介¹, 坂口 浩貴, 内田 儀一郎¹

Meijo Univ.¹, °Keigo Terada¹, Tastuo Ueda¹, Daiki Fujikake¹, Yoshiyuki Hasegawa¹, °Ryuta Murase¹,
°Yamazaki Ryosuke¹, °Koki Sakaguchi¹, °Giitiro Uchida¹,

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

はじめに

現在、Li イオン電池(LiB)は携帯電子機器から車載用バッテリーまで多岐にわたる分野で使用されている。EV の普及やグリーンエネルギーへの移行を背景に、電池研究は今後さらなる成長が期待される。本研究では従来の負極材料である炭素(C)の 10 倍以上の理論容量(4,200 mAh/g)を有するシリコン(Si)を負極に用いることで高性能 LiB の実現を目指す。しかし、Si は高い容量をもつ一方で、充放電時の体積膨張による電極からの活物質剥離(機械的課題)や不安定 SEI(固体電解質界面)層の形成によるリチウム消費(化学的課題)が課題である。これらを解決するため本研究では Si 粉体膜とスパッタコーティング薄膜を組み合わせた負極を作製し、高容量・長寿命の両立を検討した。

実験結果

1 インチサイズの C、Al₂O₃、Li₃PO₄ 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 Si 粉体負極表面に薄膜を堆積した。ターゲットごとの成膜条件を Table.1 に示す。全てのターゲットで膜厚は 750 nm とした。Fig. 1 に表面カバーをした Si 粉体負極 Li イオン電池の充放電サイクル特性を示す。従来のカーボン負極(●)の 100 サイクル後の放電容量が 217 mAh/g であるのに対し、全シリコン系負極で 646~399 mAh/g と高い容量を観測した。また、100 サイクル間での Si 粉体負極(●)の容量維持率は 42.6 %であったが、LiPON カバー膜(○)の付加で 66.2 %に、Al₂O₃ カバー膜(●)の付加で 76.4 %、C カバー膜(●)の付加で 78.7 %と容量維持率が向上した。この結果はスパッタ膜の導入により Si 負極と電解液の間に安定な SEI 層が形成されたことを示唆している。

講演では各薄膜の形態評価と電池性能にあたる影響について議論する予定である。

Table.1 Sputtering deposition conditions

ターゲット	圧力 [mTorr]	ガス種	基板間距離 [mm]
C	8.5	Ar (4.0 sccm)	20
Al ₂ O ₃	8.5	Ar (4.0 sccm)	58
Li ₃ PO ₄	8.5	Ar (1.0 sccm) N ₂ (3.0 sccm)	58

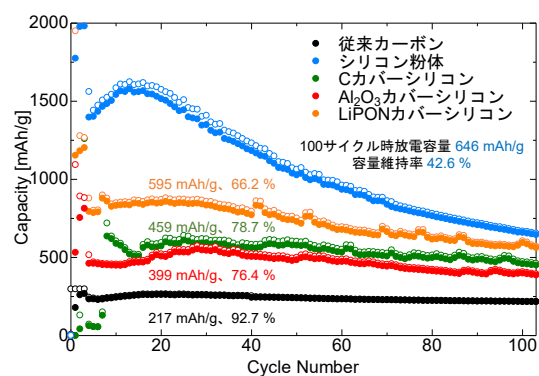


Fig.1 Cycle performance of Li-ion batteries

3 元系 Si ナノワイヤー薄膜の特性と Li イオン電池負極への応用

Characterization of ternary Si nanowire thin films

and their application to the anode of Li-ion batteries

名城大理工¹ ○山崎 稜介¹, 上田 竜雄¹, 寺田 圭吾¹, 長谷川 祥之¹,

藤掛 大貴¹, 村瀬 瑠汰¹, 坂口 浩貴¹, 内田 儀一郎¹

Meijo Univ¹ ○R. Yamazaki¹, T. Ueda¹, K. Terada¹, Y. Hasegawa¹, D. Fujikake¹, R. Murase¹,

K. Sakaguchi¹, G. Uchida¹

E-mail: 243427042@ccmail.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 の約 11 倍の容量を持つ Si(4,200 mAh/g)に着目した。Si の課題である低い電子導電性を改善するため、Ni や Sn 金属を Si に添加した。さらに、充電時の体積膨張の影響を緩和するため様々な形状の Si ナノポーラス膜をプラズマスパッタリングで堆積し、それを負極とする LIBs の充放電サイクル特性を評価した。

実験結果

1 インチのスパッタターゲットに SiSnNi(91:6:3at%) の 3 元素混合材料を用いた。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 Si ナノポーラス薄膜を堆積した。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。次に RF 電力を 80 W(15.8 W/cm²)、ターゲット-基板間距離(z)を 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 SiSnNi 薄膜の表面の SEM 像を示す。ワイヤー形状が観測され、ナノ構造ポーラス膜であることが分かる。Fig.1(b)に SiSnNi(88:6:6at%) ナノワイヤー直径の基板加熱温度依存性を示す。基板加熱温度を 500 °C まで上げることで直径を約 200 nm から 50 nm 程度までに減少できた。続いて、この Si 系ワイヤー膜上に Ge をスパッタした。Fig. 1(c)(d) にガス圧力を 300 mTorr、z = 20 mm の条件で成膜した薄膜の表面及び断面の SEM 像を示す。直径 390 nm 程度の 1 次元的ナノワイヤーであり、Si ワイヤーから枝分かれして、新たなワイヤーがさらに伸びた構造となっている。講演では、Si 系ナノポーラス膜を負極とする Li イオン電池の特性についても報告する。

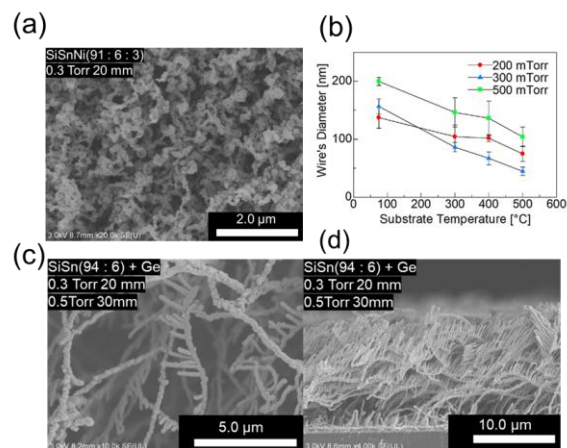


Fig.1

(a) SEM image of SiSnNi (91: 6: 3 at%)

(b) Heating Temperature - Film Density with SiSnNi (88: 6: 6 at%) films as anode

(c) (d) SEM image of SiSn + Ge

8 Plasma Electronics | Oral presentation : 8.3 Plasma nanotechnology

[9a-N324-1~4] 8.3 Plasma nanotechnology

[9a-N324-1]

Mass spectrometry of ammonia borane contained Ar plasma for h-BN film formation

○Takeshi Kitajima¹, Yoshiaki Shobara¹, Toshiki Nakano¹ (1.Nat. Def. Acad.)

[9a-N324-2]

Influence of surface pre-treatment on the nano-tendrils bundles (NTB) and micropillars obtained via contaminated He ion irradiation

○(P)Fabien Sanchez¹, Shin Kajita², Hirohiko Tanaka³, Ryoji Mano⁴, Shoma Hirata⁴, Hayashi Koki⁴, Ryo Yasuhara^{1,5}, Quan Shi², Noriyasu Ohno⁴, Hiyori Uehara^{1,5} (1.National Institute for Fusion Science, Toki 509-5292, Japan, 2.Graduate School of Frontier Sciences, University of Tokyo, Kashiwa 277-8561, Japan, 3.Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University, Nagoya, 464-8603, Aichi, Japan, 4.Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603, Japan, 5.The Graduate University for Advanced Studies, SOKENDAI, 322-6 Oroshi-cho, Toki, Gifu 509-5202, Japan)

[9a-N324-3]

Effect of introducing $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$ protective film layer to the Si nanowire active material layer of a Li-ion battery anode

○Tatsuo Ueda¹, Keigo Terada¹, Yoshiyuki Hasegawa¹, Daiki Fujikake¹, Ryuta Murase¹, Ryosuke Yamazaki¹, Koki Sakaguchi¹, Giichiro Uchida¹ (1.Meijo univ.)

[9a-N324-4]

Effect of Gas Pressure in Plasma Generation on Isocyanate Group Functionalization on Multi-walled Carbon Nanotubes

○(M2)Kakuto Watanabe¹, Keiji Nakamura¹, Daisuke Ogawa¹ (1.Chubu Univ.)

h-BN 成膜用アンモニアボラン含有 Ar プラズマの質量分析

Mass spectrometry of ammonia borane contained Ar plasma for h-BN film formation

防衛大 [○]北嶋 武, 庄原 意晃, 中野 俊樹National Defense Academy, [○]Takeshi Kitajima, Yoshiaki Shobara,

and Toshiki Nakano

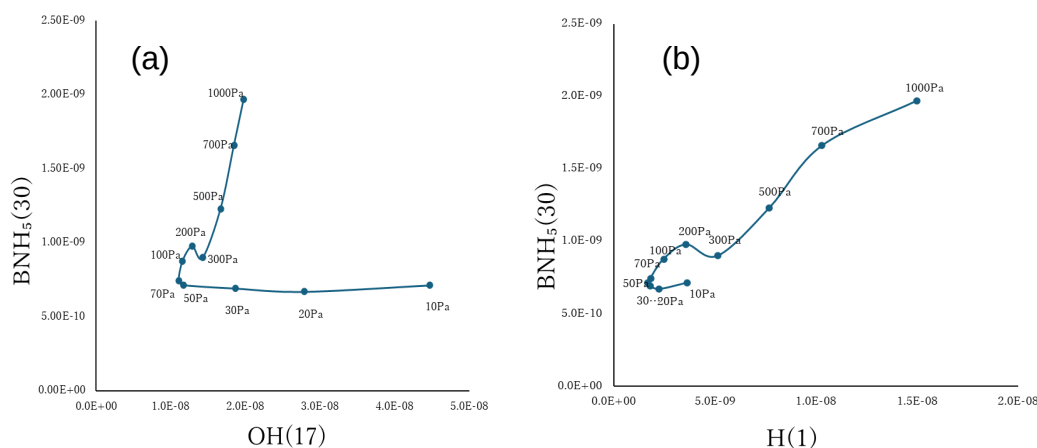
E-mail: kitajima@nda.ac.jp

1. はじめに

2次元エレクトロニクス分野で重要な絶縁材料¹である h-BN を高速合成するために、比較的扱いやすい BN 源としてアンモニアボランが用いられる²。プラズマによる高速成膜を目的としたとき活性種の大量供給が必要となり、動作条件の最適化が必要となる。前回大会発表にて OH ラジカルと BNH_5 の相関を見出した。今回、ガス圧力をパラメータとして Ar プラズマを照射したアンモニアボラン粉末から生じる活性種を質量分析した。

2. 実験結果

高真空チャンバー内に平行平板型の 100MHz 駆動容量結合プラズマ装置を置く。RF 電極に 0.1g のアンモニアボラン(BH_3NH_3)粉末を置き真空排気後、Ar ガス流量 30sccm とし、10W のグロー放電を形成した。Ar 圧力を 10~1000 Pa で変化し SRS 社製 QMS200 質量分析計でラジカルを検出した。図 1(a)に圧力変化に伴う BNH_5 と OH のマス強度の推移を示す。300~1000 Pa の間、 $(\text{BNH}_5 \text{ の増加率})/(\text{OH の増加率}) = 1.58$ で相関があるが、低圧力領域で相関が見えない。対し、図 1(b)に BNH_5 と H のマス強度の推移を示す。H と BNH_5 が広範囲の圧力で共に増加して強い相関が示されている。300~1000 Pa の間、 $(\text{BNH}_5 \text{ の増加率})/(\text{H の増加率}) = 0.75$ であった。H と BNH_5 の相関は BNH_5 生成の原因を説明するものとは言い切れない。アンモニアボラン原料へ照射される活性粒子としては Ar^+ イオンが主となるはずであるため、今回の結果はイオン衝撃による H 脱離が BNH_5 の脱離を引き起こしている様子を反映したものと考えられる。

¹ K.H. Lee, et.al. Nano Letters **12**, 714 (2012).² L. Song, et.al. Nano Letters **10**, 3209 (2010).図 1. Ar プラズマ下流での BNH_5 と (a) OH 及び (b) H のマス強度の相関関係。

Influence of surface pre-treatment on the nano-tendrils bundles (NTB) and micropillars obtained via contaminated He ion irradiation

Fabien Sanchez¹, Shin Kajita², Hirohiko Tanaka³, Ryoji Mano³, Shoma Hirata³, Hayashi Koki³, Ryo Yasuhara^{1,4}, Quan Shi², Noriyasu Ohno³, and Hiyori Uehara^{1,4}

¹ National Institute for Fusion Science, Toki 509-5292, Japan, ² Graduate School of Frontier Sciences, University of Tokyo, Kashiwa 277-8561, Japan, ³ Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603, Japan, ⁴ The Graduate University for Advanced Studies, SOKENDAI, 322-6 Oroshi-cho, Toki, Gifu 509-5202, Japan
E-mail: fabien.sanchez@nifs.ac.jp

1. Introduction

In fusion reactors, helium (He) ions will irradiate the first wall. These energetic ions will bombard the plasma-facing components located in the reactor's highest heat-flux region (divertor) which is made of tungsten (W) [1]. Extensive research on He irradiation has demonstrated its capacity to significantly alter the surface morphology of various materials via the formation of fuzz [2].

In addition to He, the divertor environment will likely include sputtered species originating from tokamak walls and plasma-seeded gases [3]. These irradiation conditions have revealed the formation of nano-tendrils bundles (NTB) [4]. Very recently, a new structure composed of micrometric pillars was also formed [5]. The formation of NTB and micropillars enhance the material field emission properties and increase the arcing probability, which is a detrimental alteration of the plasma-facing component physical properties. However, the formation mechanisms of those structures are still not understood yet. Hence, the understanding of the mechanisms leading to NTB and micropillars is essential for predicting material behavior under fusion-relevant conditions.

2. Results

Firstly, a He ion beam containing neon (Ne) was used

to form NTB on W substrates. Firstly, and for the first time, NTB were produced for various fluences to obtain insights into the NTB growth mechanisms with a focus on the early-stage mechanisms. Additionally, W substrates were annealed or unpolished prior to the irradiation.

Micropillars were also reproduced with pre-treated surfaces using He ion beam containing argon (Ar). For both NTB and micropillars, the structure sizes and coverage were drastically affected by the surface pre-treatment, demonstrating the importance of the initial surface state in the final NTB formation. This work will introduce those new findings and propose micropillars and NTB formation mechanisms.

The surface topography before and after the ion irradiation was characterized using scanning electron microscopy (SEM) and confocal laser microscope.

References

- [1] K. Ezato et al. *Fusion Eng. Des.* 98 (2015) 1281–1284.
- [2] S. Kajita et al., *Nucl. Fusion* 49 (9) (2009) 095005.
- [3] K. Schmid et al., *J. Contributors, Nucl. Fusion* 55 (2015) 053015.
- [4] D. Hwangbo et al., *Nucl. Fusion* 58 (2018) 096022.
- [5] R. Zhang et al., *Materialia* 39 (2025): 102341.

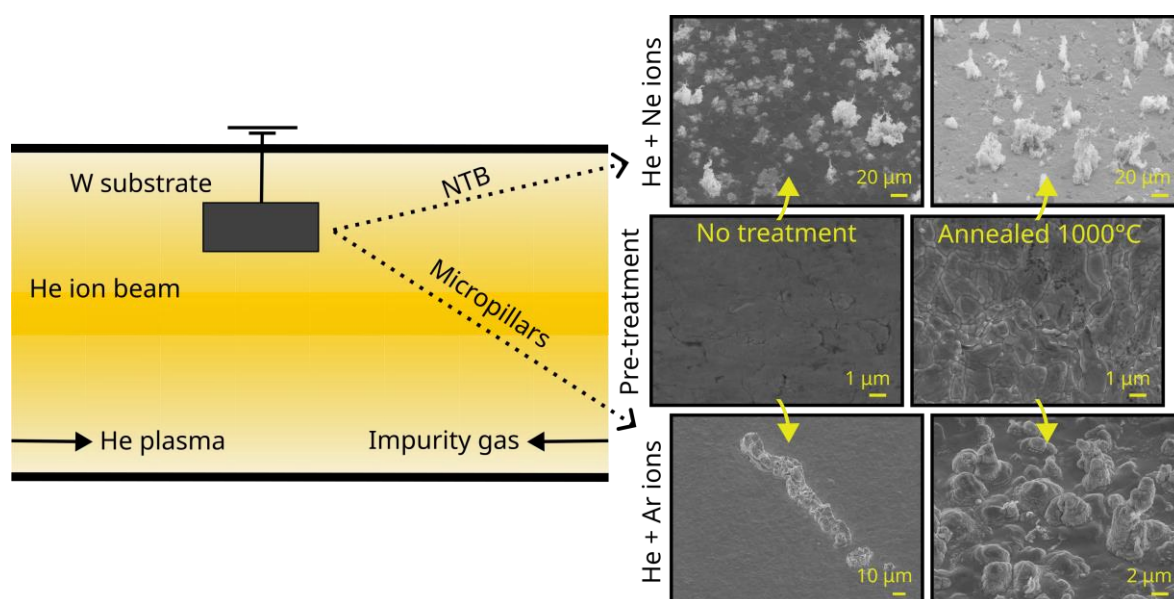


Figure 1: Schematic of the linear plasma device (NAGDIS-II) and SEM images of pristine W surfaces, NTB and micropillar structures.

Li イオン電池負極 Si ナノワイヤー活物質膜への Li₄SiO₄-Li₃PO₄ 保護膜層の導入効果

Effect of introducing Li₄SiO₄-Li₃PO₄ protective film layer

to the Si nanowire active material layer of a Li-ion battery anode

名城大理工¹ ○上田 竜雄¹, 寺田 圭吾¹, 長谷川 祥之¹, 藤掛 大貴¹,
村瀬 瑠汰¹, 山崎 稜介¹, 坂口 浩貴¹, 内田 儀一郎¹

Meijo Univ.¹, ○Tatsuo Ueda¹, Keigo Terada¹, Yoshiyuki Hasegawa¹, Daiki Fujikake¹,
Ryuta Murase¹, Ryosuke Yamazaki¹, Koki Sakaguchi¹, Giichiro 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・長寿命化が求められている。本研究では高容量負極材料として注目されている Si 材料のナノワイヤー上に酸化物系固体電解質 Li₄SiO₄-Li₃PO₄(LiSiPO)を積層させた。これは Si 材料の特徴である充放電時に起こる体積変化(約 400%)を緩和させるためである。この LiSiPO 保護膜層を導入した新規 Si 負極で高容量かつ高耐久な Li イオン電池の実証を目標とした。

実験結果

1 インチサイズの SiSn(Si : Sn = 94 : 6 at%)ターゲットと Li₄SiO₄-Li₃PO₄(LiSiPO)ターゲットを設置した RF マグネトロン 2 元スパッタリング法にて、集電体である Cu 基板上に SiSn/LiSiPO 積層薄膜を作製した。SiSn 活物質の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。LiSiPO 保護膜層の成膜条件は基板間距離を 40 mm、RF 電力を 20 W ガス圧力を 7.5 mTorr とし、プラズマ生成ガスとして Ar と N₂ を使用し、N₂ のガス流量比率を 0、25、50 vol%の間で変化させた(総ガス流量 30 sccm)。Fig. 1 に N₂ 比率によるイオン導電率の変化を示す。LiSiPO に N₂ を導入することでイオン導電率の向上が確認され、N₂ 比率 50 vol%で最大の 1.90×10^{-5} S/cm となった。Fig. 2 に示すようにこの LiSiPON 層を基板に対して垂直方向に伸びる Si ナノワイヤー上に積層させ LIBs の負極とした。講演では N₂ 比率によるイオン導電率と Li イオン電池特性との相関性や LiSiPON 保護膜層の効果について議論する予定である。

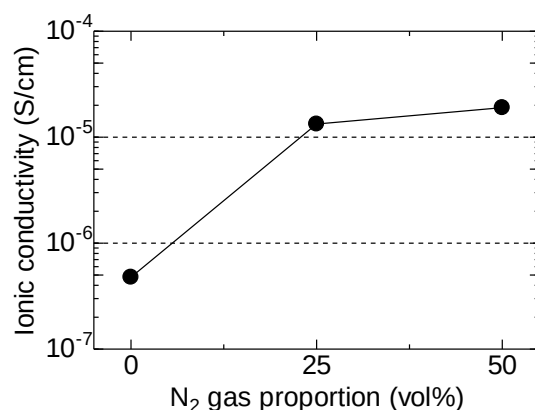


Fig. 1 Relationship between nitrogen ratio and ionic conductivity of LiSiPON

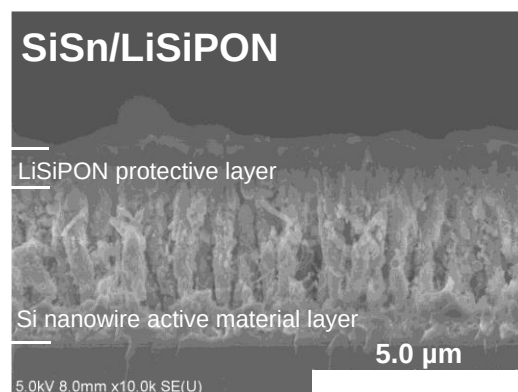


Fig. 2 SEM image of SiSn/LiSiPON multilayer anode film

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 プラズマ生成ガス圧の効果

Effect of Gas Pressure in Plasma Generation on Isocyanate Group Functionalization on Multi-walled Carbon Nanotubes

中部大工¹ ○(M2) 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) は優れた物性を持っているが、化学的に安定性であるため、その応用が容易ではなく、CNT表面を官能基修飾することでその応用の改善が期待される。これまで我々は、より効果的に官能基修飾を行えるようにするために、その修飾具合 (修飾率) とプラズマアクチノメトリ法を用いて、プラズマ気相中に存在する粒子数密度との関係について

調査を進めてきた。その結果、気相中の粒子数と官能基修飾具合との間に相関関係があり、その中でも気相中の窒素原子 (N) と酸素原子 (O) 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高いことがわかってきた[1]。さらに、プラズマ中の電子密度を調査した結果、使用している真空容器では、プラズマ生成時のガス比率やガス圧を変化させても電子密度はほぼ一定となることがわかっており、官能基修飾を多くするためにはNやOの親ガスの量が重要でことが示唆された[2]。そこで、より効果的な官能基修飾を目指し、本研究ではプラズマ生成時のガス圧を変化させたときの官能基の修飾具合について調査を行った。

Fig. 1 は、本研究で使用した直径 120 mm、高さ 55 mm (壁厚 10 mm) の円筒型真空容器に窒素・二酸化炭素混合ガスを流入させてプラズマを生成したときのプラズマ気相中の粒子数密度とガス圧の関係を示している。この図からわかるように、プラズマを生成するガス圧を高くすることで官能基修飾のための粒子であるNやOの粒子数密度が高くなっている。本発表ではこの結果を踏まえて、プラズマ気相中の粒子数密度と官能基の修飾具合を関連づけて報告する。

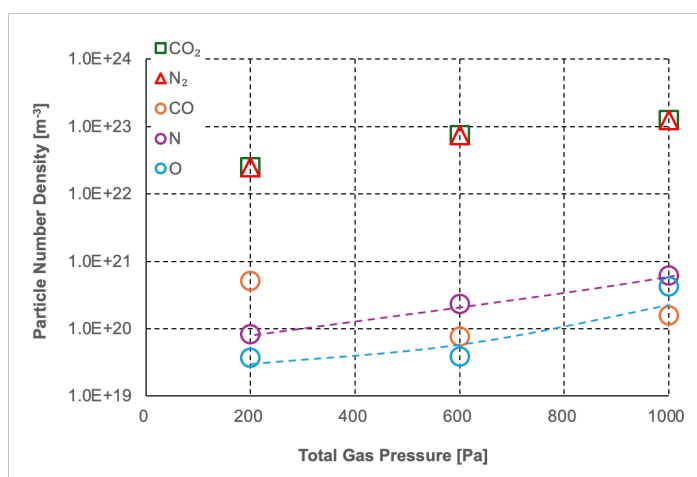


Fig. 1 Total gas-pressure dependency on the number density of the plasma-forming particles.

[1] D. Ogawa et al., *JVSTA* **41** (2023) 063001.

[2] 渡邊翔斗ら, 応物春 (2025) 24a-61B-1.

8 Plasma Electronics Oral presentation : 8.4 Plasma life sciences

[7a-N323-1~10] 8.4 Plasma life sciences

[7a-N323-1]

Effect of Plasma Irradiation Conditions on the Sequential Generation of NO Radicals

○Taishi Yamakawa¹, Kenichi Inoue², Kenji Ishikawa², Masaru Hori², Hiromasa Tanaka²
(1.Nagoya Univ. Eng., 2.Nagoya Univ.)

[7a-N323-2]

Investigation of antitumor effects by repeated PAL treatment

○(M1)Ryo Wakatsukasa¹, Camelia Miron², Kae Nakamura², Kenji Ishikawa², Masaru Hori²,
Hiromasa Tanaka² (1.Nagoya Univ. Eng., 2.Nagoya Univ.)

[7a-N323-3]

Investigation of the Effects of Plasma Treatment on Antibody–Antigen Interactions

○SHAOYUN GE¹, Hiroko Mizuno², Kenji Ishikawa², Yuji Kamatari³, Tomohiro Otsuka⁴, Hirokazu
Hara⁴, Masafumi Ito Ito⁵, Masaru Hori², Hiromasa Tanaka² (1.Nagoya Univ. Eng., 2.Nagoya Univ.
cLPS, 3.Gifu Univ., 4.Gifu Pharm. Univ., 5.Meijo Univ.)

[7a-N323-4]

Inactivation effect of lactate Ringer's solution activated using radical generator with water-
vapor addition on lung cancer cells

○(M2)Kodai Yamamoto¹, Kazane Oguri¹, Kazunori Hashimoto¹, Tomiyasu Murata¹, Hiromasa
Tanaka², Masaru Hori², Masafumi Ito¹ (1.Meijo Univ., 2.Nagoya Univ.)

[7a-N323-5]

Delivery of reactive oxygen species generated by an atmospheric-pressure microplasma
jet through 3D printed bone models

○(M2)Kohei Yamashita¹, Tatsuru Shirafuji¹, Jun-Seok Oh¹ (1.Osaka Metropol. Univ.)

[7a-N323-6]

Growth inhibition of melanoma cells induced by repeated cold atmospheric pressure plasma
treatment

○Tomo Kumagai¹, Akito Ohno¹, Hirofumi Kurita¹ (1.Toyohashi Univ. of Tech.)

[7a-N323-7]

Cell cycle analysis under growth inhibition induced by low-dose plasma treatment

○Akito Ohno¹, Tomo Kumagai¹, Hirofumi Kurita¹ (1.Toyohashi Univ. of Tech.)

[7a-N323-8]

Analysis of synergistic cytotoxic mechanisms induced by combined cold atmospheric
pressure plasma and pulsed electric field treatment

○Seiji Kushibiki¹, Hirofumi Kurita¹ (1.Toyohashi Univ. of Tech.)

[7a-N323-9]

Plasma-Induced Alterations in Diatom Mitochondrial Membrane Potential

○(M2)Takaaki Tsuchitori¹, Kazuo Takahashi¹ (1.Kyoto Inst. Tech.)

[7a-N323-10]

Immune cell activation by oxygen plasma irradiation of immune cells and intercellular signaling molecules

○(M2)Hinako Nakamura¹, Yoshihito Yagyu¹, Nobuya Hayashi^{1,2}, Reona Aijima³, Yoshio Yamashita³ (1.Kyushu Univ., 2.Kyushu Univ. i-SPES, 3.Saga Univ.)

NO ラジカルの逐次生成に与えるプラズマ照射条件の影響

Effect of Plasma Irradiation Conditions on the Sequential Generation of NO Radicals

名大院工¹, 名大² ○(D) 山川 太嗣¹, 井上 健一², 石川 健治², 堀 勝², 田中 宏昌²

Nagoya Univ. Eng.¹, Nagoya Univ.², °Taishi Yamakawa¹, Kenichi Inoue², Kenji Ishikawa²,

Masaru Hori² and Hiromasa Tanaka²

E-mail: yamakawa.taishi.m3@s.mail.nagoya-u.ac.jp

はじめに 大気圧プラズマを照射し作製されるプラズマ活性点滴液(Plasma-activated Ringer's lactate solution: PAL)が安全で効果的な新規がん治療手法として期待されている。正常細胞と比較してがん細胞を有意に殺傷可能な PAL において、その殺傷因子の一つに PAL 中の NO ラジカルが関与することが報告された^[1]。以前の発表においてこの NO ラジカルが PAL 内に長期的に存在することを発見したと報告した^[2]。本発表では、この NO の逐次生成機構を解明するためプラズマガス条件が PAL 中の NO ラジカル濃度に与える影響に関して調査した内容を報告する。

実験方法 PAL は窒素 10%と固定し、酸素 0–20%、残りをアルゴンで満たすようにガス条件が設定(計 2.0 slm)された。その他プラズマ条件および、電子スピン共鳴法を用いた PAL 中の NO ラジカル計測は先行研究と同様として実施された^[3]。さらに、4500 秒後まで連続的に計測した ESR スペクトルを用いて、PAL 中の NO ラジカル濃度の推定・比較を行った。

実験結果 図 1 に、窒素 10%に対し酸素を 0–20%まで変化させた際の PAL において算出される NO ラジカル濃度の結果を示す。酸素比率の増加に伴い、NO ラジカルの濃度は増加し、酸素比率 10%で飽和傾向を示した。その後、減少し酸素比率 20%の条件では、NO ラジカルはほぼ検出されなかった。液中での効率的な NO 生成には窒素と酸素の比率が同等以下であることが重要だと示された。また、同系列のガス条件において、液中の亜硝酸イオン濃度も NO ラジカルと同様の傾向を示すことを確認している。これらの結果から、PAL 中における NO の逐次生成機構に亜硝酸イオンが関与する可能性が示唆された。

参考文献 [1] L. Jiang *et al.*, Redox Biol. **43**, 101989(2021). [2] 山川ら, 第 72 回応物秋 (2025) 16a-K303-4. [3] Yamakawa *et al.*, Free Radi. Res. **58**, 11 (2024).

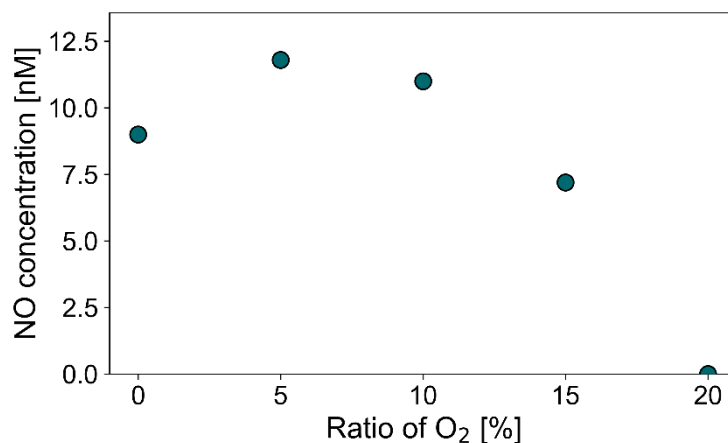


Fig.1 NO concentration as a function of ratio of O₂

複数回 PAL 処理による抗腫瘍効果の調査

Investigation of antitumor effects by repeated PAL treatment

名大院工¹, 名大² ○(M1)若司 瞭¹, キャメリア ミロン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, °Ryo Wakatsukasa¹, Camelia Miron², Kae Nakamura²,
Kenji Ishikawa², Masaru Hori², Hiromasa Tanaka²

E-mail: wakatsukasa.ryo.a9.@s.mail.nagoya-u.ac.jp

はじめに 乳酸リンゲル液に大気圧プラズマを照射することで作製できるプラズマ活性乳酸リンゲル液 (PAL) は、細胞に処理することで正常細胞に比べてがん細胞が有意に殺傷されるという選択的殺傷効果^[1]を示し、新たながん治療法として注目されている。この PAL は医療現場で患者に複数回投与することが想定されるが、それによりがんが PAL 耐性を獲得し、がんの再発・進行につながってしまうという懸念点がある。そこで、ヒト乳がん細胞 (MCF-7) に複数回 PAL を処理することで作製される P-MCF-7 の PAL の感受性変化について調べようと考えた。今回は作製した P-MCF-7 の PAL への感受性変化の調査を細胞生存率測定 (MTS アッセイ) によって実施した。

実験方法 密閉チャンバー内に 15 kV、周波数 60 Hz のプラズマ源を有し、装置内の酸素濃度が 0.2 %以下になるように Ar ガス (10 slm) でパージした後、合計ガス流量が 2.0 slm になるように Ar+N₂ (10 %) +O₂ (10 %) ガスを導入し、液面との距離が 6 mm で 10 分間プラズマ照射を行い、PAL を作製した。P-MCF-7 の作製には PAL、または PAL を -80°C にて冷凍保存した冷凍 PAL を使用した。MCF-7 に 3 日に 1 回の頻度で 2 時間の PAL 処理を間欠的に繰り返しながら、少しずつ処理する PAL の濃度あげていくことで P-MCF-7 を作製した。PAL への感受性変化の調査では、MCF-7 と P-MCF-7 を播種し、24 時間培養した後、PAL で 2 時間処理し、再び培養液 (DMEM) に置換して 24 時間培養した。培養開始から 25 時間後の細胞生存率を MTS アッセイで測定した。

実験結果 MCF-7 と P-MCF-7 の PAL に対する感受性変化を図 1 に示す。図 1 より、MCF-7 と比較すると、P-MCF-7 の細胞生存率は抗腫瘍効果を示す希釈倍率では 16、32 倍希釈 PAL にて有意に高かった。この結果より、P-MCF-7 では PAL の感受性低下が起こっていると考えられる。一方で、両細胞間の生存率が 50 %となる PAL 濃度 (IC₅₀) の比率は比較的小さかった。このことから、P-MCF-7 では PAL への感受性低下は起こしているが、その耐性の大きさは大きくはないと考えられる。これらの結果の要因を他の結果と合わせてより詳細に議論していきたいと考えている。

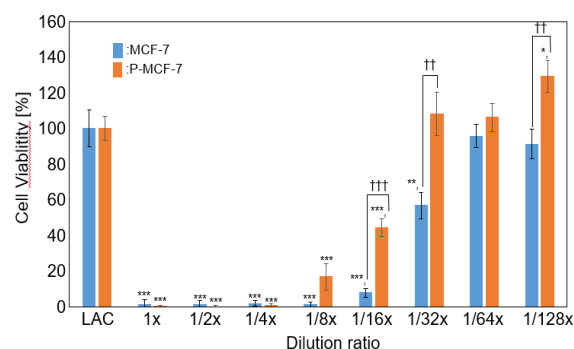


Fig.1 Cell viability after PAL treatment

参考文献

[1] D. Ito *et al.*, Appl, Phys, **15**, 056001 (2022)

プラズマ処理が抗体-抗原相互作用に与える影響の調査

Investigation of the Effects of Plasma Treatment on Antibody-Antigen Interactions

名大院工¹, 名大プラズマ², 岐阜大³, 岐阜薬科大⁴, 名城大⁵ ○(M2) 葛 紹云¹, 水野 寛子²,

石川 健治², 鎌足 雄司³, 大塚 智裕⁴, 原 宏和⁴, 伊藤 昌文⁵, 堀 勝², 田中 宏昌²

Nagoya Univ. Eng.¹, Nagoya Univ. cLPS², Gifu Univ.³, Gifu Pharm. Univ.⁴, Meijo Univ.⁵

°Shaoyun Ge¹, Hiroko Mizuno², Kenji Ishikawa², Yuji Kamatari³, Tomohiro Otsuka⁴,

Hirokazu Hara⁴, Masafumi Ito⁵, Masaru Hori², Hiromasa Tanaka²

E-mail: ge.shaoyun.d8@s.mail.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに プラズマ処理したアミノ酸トリプトファンを含む溶液で細胞内エネルギー代謝障害による殺菌があり、その溶液で栽培するカイワレ大根に成長促進が見られることを報告した^[1]。プラズマ処理による酵素の活性低下に注目しており、プラズマ処理による抗体-抗原の結合変化について、表面プラズモン共鳴 (SPR) による分子間相互作用解析を行った。

2. 実験手法 抗原には Activin E、抗体には Activin E VHH 抗体を用いた。プラズマジェット装置を用い^[2]、He ガス流量 2 slm と、照射距離を 20 mm / 25 mm / 30 mm、照射時間を 0 分、1 分、4 分の条件に設定し、50 μ l の抗体サンプル水溶液にプラズマ照射実験を行った。乾燥 He 暴露による蒸発分を Mill-Q 水を補充し同容積 (50 μ l) にした。

SPR 解析は Biacore T200 装置を用いた。Biacore 用センサーチップ CM5 にあらかじめ Activin E 抗原を固定した。測定では、プラズマ処理後サンプルを導入した際のレスポンスカーブを得た。測定結果は、抗原への抗体の結合が平衡に達した値を結合量 (レスポンス (RU)) として得た。

3. 結果と考察 レスポンスは抗体濃度に比例することを確認し、プラズマ照射したサンプルでは、照射時間を 1 分から 4 分に増加することに伴い、レスポンス値が線形に減少していった

(Fig.1)。また、プラズマジェットの長さが 20 mm 程度であり、そのプラズマ部分が水溶液に接触する場合、レスポンス量の減少率が大きい。ジェットが接触しない 25 mm と 30 mm での変化は少ない。

レスポンス (RU) 減少の原因として、プラズマ処理によって抗体の濃度が減少した可能性と、プラズマ処理によって抗体-抗原の結合速度が減弱した可能性がある。

プラズマによる抗体-抗原相互作用への影響を定量的に調べることができている。

謝辞 本研究は MEXT-KAKENHI 24H02254 の支援を受けた。

参考文献

- [1] N. Iwata et al., Environmental Technology & Innovation, 33, 103496 (2024).
- [2] K. Takeda et al., J. Phys. D 52, 165202 (2019).

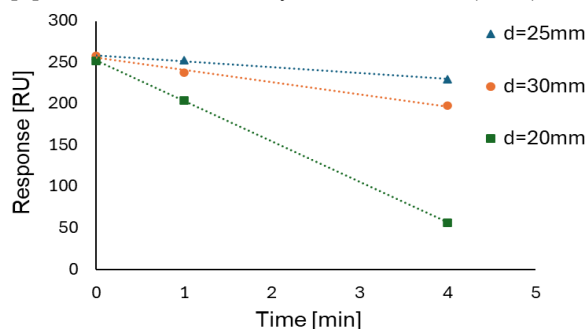


Fig 1. Surface plasmon resonance (SPR) analysis of antigen-antibody interactions revealed an initial response of 250 RU prior to plasma irradiation. Following helium jet plasma treatment, the response values progressively decreased with increasing irradiation time (1–4 minutes). A shorter irradiation distance ($d < 20$ mm) led to a more pronounced and rapid decline in response values."

水蒸気添加ラジカル源を用いた活性化乳酸リンゲル液の 肺がん細胞の不活性化効果

Inactivation effect of lactate Ringer's solution activated using radical generator with water-vapor addition on lung cancer cells

名城大学¹, 名古屋大学², [○](M2) 山本航大¹, 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, [○]Kodai Yamamoto¹, Kazane Oguri¹, Kazunori Hashimoto¹,

Tomiyasu Murata¹, Hiromasa Tanaka², Masaru Hori², Masafumi Ito¹

E-mail: 243427044@ccmailg.meijo-u.ac.jp

1. 導入

近年、非平衡大気圧プラズマ (NEAPP) 技術は、医療や農業など様々な分野への応用が広がっている。特に医療分野では、創傷治癒やがん治療への NEAPP の応用が挙げられる。これまでの研究では、プラズマ活性化培養液 (PAM) やプラズマ活性化乳酸リンゲル液 (PAL) ががん細胞を選択的に不活性化することが報告されている。[1, 2, 3] しかしながら、この選択的殺傷に寄与するイオン、電子、ラジカル、紫外線などのプラズマ中の具体的な因子は依然として不明である。

本研究では、乳酸リンゲル液にラジカルを照射することでラジカル活性化乳酸リンゲル液 (RAL) を調製し、男女ともに発生率と死亡率が高い A549 肺がん細胞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

初めに A549 細胞と Beas-2B 細胞を 24 ウェルプレートにそれぞれ 8.0×10^4 cell/well、 16×10^4 cell/well の密度で播種した。細胞は 37 °C、CO₂ 濃度が 5 % に保たれたインキュベーター内で 24 時間培養した。次に、大気圧ラジカル源 (Tough plasma, FPA10, Fuji Co., Ltd.) を用いて 3.0 ml の乳酸リンゲル液を処理した。ラジカル処理条件は、ガス総流量 : 2.0 slm、ガス流量比 Ar/O₂/N₂ : 1.4/0.48/0.12 slm、水蒸気添加量 15、37 sccm とした。また、照射距離、照射時間はそれぞれ 10 mm、3 min とした。ラジカル処理後、24 ウェルプレートの各ウェルから培地 1 ml を除去し、RAL 溶液 400 μ l を添加して 2 時間インキュベートした。その後、RAL 溶液を完全に除去し、新鮮な培地 1 ml を添加した。細胞はさらに 72 時間培養し、クリスタルバイオレットで染色して細胞生存率を評価した。

3. 実験結果

図 1 は 15 sccm の水蒸気を大気圧ラジカル源に添加して調製した RAL 希釈溶液で処理した肺がん細胞 (A549) と正常細胞 (Beas-2B) の細胞生存率を示している。水蒸気を添加しない、また 37 sccm の水蒸気添加の条件では正常細胞に対する肺がん細胞の選択的な不活性化は認められなかった。しかしながら、15 sccm の水蒸気添加の条件で調製した RAL の 1.5 倍および 2 倍希釈液では、正常細胞に対して肺がん細胞の選択的な不活性化が認められた。

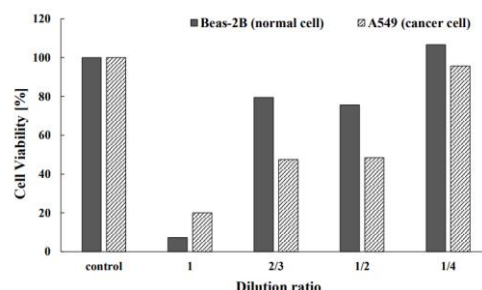


Fig.1 Cell viability of lung cancer cells (A549) and normal cells (Beas-2B) cultured with RAL with water vapor (15 sccm).

4. 謝辞

この研究の一部は、JSPS 科研費 19H05462, 22H01213 の支援により行われた。

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).

骨モデルを用いた大気圧プラズマジェット由来の活性酸素種の移送

Delivery of reactive oxygen species generated by an atmospheric-pressure microplasma jet through 3D printed bone models

大阪公立大工 〇(M2) 山下 晃平, 白藤 立, 吳 準席

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

E-mail: sk24509u@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盛んになっている. 皮膚や骨などの再生医療においても注目を集めており, 大きな骨欠損や難治性骨欠損を持つ動物モデルに対して低温大気圧プラズマを照射すると, 骨の再生が促進されることを報告している. [1, 2] プラズマは, 周囲の大気との相互作用により, 反応性の高い活性酸素種および活性窒素種(RONS: Reactive Oxygen and Nitrogen Species)を生成する. RONS が生体へ供給されることで, 皮膚や骨などの組織再生の促進が引き起こされると考えられているが, そのメカニズムは依然として明らかになっていない. これらを明らかにすることがプラズマ医療の発展には重要であると考えている. 本報では活性種の中でも反応性の高い短寿命活性酸素種(ROS)に着目し, 骨のモデルにおける ROS の定量評価を行った.

本実験では, 骨モデルとして 3D プリンターを用いてスキャフォールドを作製した. 材料は PLA であり, 格子幅 0.5 mm, 格子間隔 0.5 mm である(Fig. 1). そして, 様々な厚さのスキャフォールドを 1 mm ごとに作製することで, どれほどの深さまでどれほどの量の ROS が到達するのかを評価した. ROS の定量評価にはメチレンブルー(MB)を用いた. ESR と MB 水溶液を用いた我々の先行研究より $\cdot\text{OH}$ ラジカルや $\text{O}_2\cdot$ ラジカルなどの ROS によって分解されることが分かった. [3]そして, 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, ROS の供給量を見積もった. キュベットに濃度 4.5 mg/L の MB を 3.24 mL 入れて満たし, その上をスキャフォールドで覆った. さらにその上から大気圧プラズマジェットで照射することで処理を行った(Fig. 2 に示す). そして, 処理を行った MB を採取し, 紫外可視分光光度計を用いて吸光度を測り, 分解量を測定した. その結果, 見積もられた ROS の供給量はスキャフォールドの厚さが増加するにつれて, 指数関数的に減少する傾向が示された. 発表では, プラズマの照射条件やスキャフォールドごとに, より詳細な測定を行った結果を報告する.

本研究は, 関西スタートアップアカデミア・コアリション事業 (KSAC) と科研費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). [3] 松本雄太他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会 21p-P01-12 (2023).



Fig. 1 shows a photograph of the 3D printed scaffold.



Fig. 2 A photograph of plasma irradiation for MB through 3D printed scaffold.

大気圧低温プラズマの複数回照射によるメラノーマ細胞の増殖抑制

Growth inhibition of melanoma cells induced by repeated cold atmospheric pressure plasma treatment

豊橋技科大[○](M2)熊谷 朋, (M1)大野 旭登, 栗田 弘史

Toyohashi Univ. of Tech,[○]Tomo Kumagai, Akito Ohno, Hirofumi Kurita

E-mail: kumagai.tomo.hg@tut.jp

大気圧低温プラズマは、多種多様な活性酸素種・活性窒素種 (RONS : Reactive Oxygen and Nitrogen Species) を大気圧下で容易に生成でき、その際に温度上昇をほとんど伴わないため、細胞や生体に直接照射することが可能である。特に、がん細胞へのプラズマ照射が自発的な細胞死であるアポトーシスを誘導することが注目されており、副作用の少ない新規のがん治療技術として期待されている。

我々は、プラズマ照射後も生存率が大きく低下しない低強度プラズマ照射に注目している。本研究の照射条件は既往研究と異なり、同一サンプルへの複数回照射が可能であり、長期間にわたる影響の観察が可能である点が特徴として挙げられる。このような条件下において、生存率の大幅な低下を伴わずに細胞増殖が抑制される現象を見出した。さらに、その要因が細胞老化である可能性が示唆されたため、本講演会で報告する。

本研究では、B16F10 マウスメラノーマ細胞を用いた。24 ウェルプレートに B16F10 細胞を 1.0×10^5 cell 播種し、一晚培養した後、ウェルを D-PBS (-) 1 mL で満たし、アルゴンプラズマジェット (Ar-APPJ) を照射した。このとき、印加電圧 18 kV_{p-p}、周波数 17 kHz、Ar ガス流量 1.0 L/min、APPJ 照射口から液面までの距離 20 mm、照射時間を 5 分とした。その後、室温で 30 分間静置し、培養液に置換して 24 時間培養した。D-PBS (-) に置換して Ar-APPJ を照射する操作を翌日以降も行い、同一ウェルに対し計 3 回のプラズマ処理を行った。

プラズマ照射直後から 1 日ごとに細胞数と細胞生存率を測定した。その結果、プラズマ処理群において細胞増殖が顕著に抑制された。一方、死細胞染色による生存率測定では、プラズマ処理群においても 80% 以上の高い生存率を維持していた。

このことから、細胞増殖抑制が細胞老化によるものであると考え、老化の指標の一つである β -ガラクトシダーゼの蓄積を蛍光染色により測定した。Fig. 1 に 3 回プラズマ処理を行った細胞における β -ガラクトシダーゼ蓄積をフローサイトメトリーで測定した結果を示す。プラズマ処理群において、非処理群と比べ蛍光強度が有意に増大した。また、蛍光増大が認められた細胞の多くは肥大化しており、これらのことから、プラズマ複数回照射が細胞に老化を顕著に誘導し、増殖が抑制されることが示唆された。

本研究は、JSPS 科研費 24K00619 の助成を受けた。

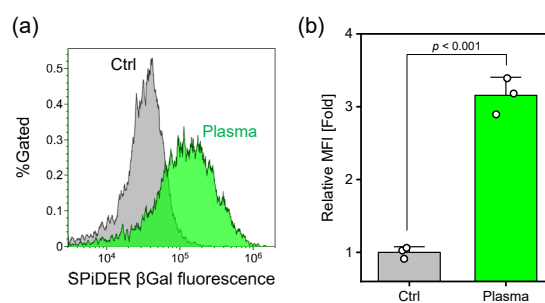


Figure 1. Measurement of SA- β -gal activity using flow cytometry. (a) Representative flow cytometry histograms of SPiDER- β Gal fluorescence intensity. Median fluorescence intensity (MFI) was used for fold change calculations. (b) Relative MFI normalized to control values. Data are expressed as mean $\pm$ SD ($n = 3$).

低強度プラズマ照射による細胞増殖抑制の細胞周期解析

Cell cycle analysis under growth inhibition induced by low-dose plasma treatment

豊橋技科大[○](M1)大野 旭登, (M2)熊谷 朋, 栗田 弘史

Toyohashi Univ. of Tech,[○]Akito Ohno, Tomo Kumagai, Hirofumi Kurita

E-mail: ono.akito.nd@tut.jp

大気圧低温プラズマは、熱負荷が少なく生体への照射が可能である点から、医療分野への応用が期待されている。特に、がん細胞へのプラズマ照射により、細胞の自発的な死であるアポトーシスが誘導されることが報告されており、がん治療への応用が期待されている。また、その作用機序において、気相・液相に生成される活性酸素種・活性窒素種 (Reactive Oxygen and Nitrogen Species : RONS) が重要な役割を果たしていることが明らかとなってきた。

我々は、細胞生存率の大幅な低下を伴わずに増殖が抑制される低強度プラズマ照射に注目している。本研究では、この増殖抑制の要因として細胞老化に着目した。老化細胞では、細胞周期が G0/G1 期で恒常的に停止することが報告されている [1]。そこで、細胞周期に応じて異なる蛍光を発する HeLa/Fucci 細胞 (ヒト子宮頸がん由来) [2] を細胞周期解析に用いた。HeLa/Fucci 細胞は、G1 期で赤色、S/G2/M 期で緑色、G1/S 遷移期で黄色の蛍光を核に示すため、生きた状態で細胞周期のモニタリングが可能である。

HeLa/Fucci 細胞を 24 ウェルプレートに播種し、一晚培養した後、アルゴンプラズマジェット (Ar-APPJ) を照射した。このとき、印加電圧 18 kV_{p-p}、周波数 17 kHz、Ar ガス流量 1.0 L/min、APPJ 照射口から液面までの距離 20 mm、照射時間を 3 分とした。その後、室温で 30 分間静置し、新しい培養液に置換して培養した。

細胞増殖測定を行った結果、プラズマ非処理群と比較して、プラズマ処理群において顕著な

細胞増殖抑制が認められた。また、照射から 72 時間後の細胞生存率を死細胞染色により測定した結果、およそ 80%の生存率であり、細胞死は細胞増殖抑制に大きく影響しないことが示唆された。

Fig. 1 に、照射から 72 時間後の細胞周期の測定結果を示す。非処理群と比較し、プラズマ処理群では G0/G1 期および G1/S 期の細胞数が増加し、early G1 期の細胞数が減少した。一方、プラズマ照射から 24 時間後の解析では、S/G2/M 期の細胞数が顕著に増加しており、この段階で細胞の肥大化も生じていた。これらの結果から、プラズマ処理により細胞生存率の大幅な低下を伴わない細胞増殖抑制が確認された。この増殖抑制は、細胞周期停止を特徴とする細胞老化に起因する可能性が示唆された。

本研究は、JSPS 科研費 24K00619 の助成を受けた。

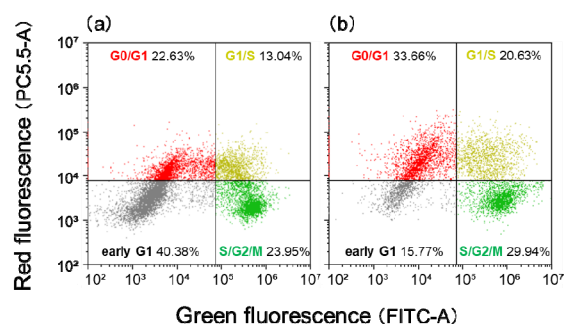


Fig. 1. Fluorescence intensity of HeLa/Fucci cells 72 hours after treatment. (a) Ar gas 5 min. (untreated), (b) Direct (3 min.) and indirect (30 min.) plasma irradiation.

- [1] A. Hernandez-Segura, *et al.*, *Trends in Cell Biology*, **28**, pp. 436-453 (2008)
- [2] A. Sakaue-Sawano, *et al.*, *Cell*, **132**, pp. 487-498 (2008)

大気圧プラズマ照射とパルス高電界の併用が誘発する細胞死増強機構の解析

Analysis of synergistic cytotoxic mechanisms induced by combined cold atmospheric pressure plasma and pulsed electric field treatment

豊橋技科大 ○(M2) 櫛引 誠二, 栗田 弘史

Toyohashi Univ. of Tech, °Seiji Kushibiki, Hirofumi Kurita

E-mail: kushibiki.seiji.cl@tut.jp

大気圧低温プラズマは、熱負荷が少なく生体に直接照射可能であるという特徴から、がん治療、創傷処置、止血など医療分野での応用が期待されている。これらの作用は、プラズマ照射により生成する活性酸素種・活性窒素種 (RONS : Reactive Oxygen and Nitrogen Species) が酸化ストレスを誘発し、様々な細胞応答のトリガーとなっていると考えられている。

パルス高電界 (PEF) は、細胞膜に孔形成が可能で、膜透過性の低い物質を細胞内に導入する技術として広く用いられている。我々は、単独では生存率が大きく低下しない低強度プラズマ照射においても、PEF 併用により細胞生存率が顕著に低下することを報告した。その要因として、RONS の膜透過促進と膜損傷増強が示唆されている (N. Kitajima, *et al.*, *Int. J. Mol. Sci.* 2025, **26**, 1093)。既報の処理では、細胞懸濁液へのプラズマジェット直接照射後、即座に PEF を印加しており、プラズマ照射後に残留する長寿命 RONS が PEF 印加により膜透過したと考えられる。本研究では、プラズマジェットの直接照射と間接照射を比較し、細胞死増強メカニズムをより詳細に解析することを目的とした。

本研究では、ヒト子宮頸がん由来培養細胞株である HeLa 細胞を用い、直接照射と間接照射の 2 種類でプラズマ処理を行った。直接照射では、リン酸緩衝生理食塩水 (D-PBS) に HeLa 細胞を懸濁して細胞懸濁液とした。この細胞懸濁液 300 μ L を 96 ウェルプレートに入れ、アルゴンプラズマジェット (Ar-APPJ) を 3 分間照射した。このとき、印加電圧 18 kV_{p-p}、周波数 17 kHz、

Ar ガス流量 0.7 L/min、APPJ 照射口から液面までの距離 10 mm とした。間接照射では、同条件で Ar-APPJ を 3 分間照射後の D-PBS に HeLa 細胞を懸濁し、3 分間静置した。その後、細胞懸濁液 100 μ L をキューベット電極 (電極間距離 2 mm) に入れ、正極性矩形波パルス (最大電圧 200 V、パルス幅 5 ms、パルス間隔 50 ms、パルス回数 2 回) を印加した。処理後の細胞を培地 (DMEM/FBS/PS) に回収して 24 時間培養した後、死細胞染色により細胞生存率を測定した。その結果、非処理 (Ar ガス照射) 群・直接照射群・間接照射群と比較し、併用群で細胞生存率が低下し、直接照射-PEF 印加併用群で顕著な低下が見られた。

直接照射と PEF 印加の併用群と間接照射と PEF 印加の併用群を比較すると、残留 RONS レベルは同等であるにもかかわらず、直接照射-PEF 印加併用群で細胞生存率が顕著に低下した。この結果から、直接照射により細胞膜に変化が生じていると考え、過酸化脂質の測定を行った。過酸化脂質検出試薬 Liperfluo を負荷した HeLa 細胞に直接照射または間接照射を行い、フローサイトメーターにより過酸化脂質生成レベルを測定した。その結果、直接照射群において Liperfluo 蛍光強度が有意に増大した。これらの結果から、直接照射と PEF 併用による細胞死増強に過酸化脂質生成が重要な役割を果たしていることが示唆された。

本研究は、JSPS 科研費 24K00619 の助成を受けた。

大気圧プラズマ照射による珪藻のミトコンドリア膜電位の変化

Plasma-Induced Alterations in Diatom Mitochondrial Membrane Potential

○(M2) 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

近年、さまざまな植物や細胞に対して大気圧プラズマを照射し、その成長を促進する研究が進められている。我々の研究室では海産性珪藻の一種である *Chaetoceros gracilis* に対して大気圧プラズマを照射し、その増殖促進効果を報告してきた[1]。しかし、大気圧プラズマ照射が *C. gracilis* の生体機能に与える影響、特に細胞小器官への影響については未解明な点が多い。そこで本研究では、プラズマ照射による *C. gracilis* のミトコンドリア膜電位の変化を調べた。

2. 実験方法

ガラス管の内側にタングステン電極、外側に接地電極として銅管を配置した同軸構造の大気圧プラズマ源を使用した。キャリアガスには Ar ガスを用い、放電電圧は 2.6 kV_{pp}、流量は 0.5 L/min とした。IMK 人工海水培地で培養した *C. gracilis* に対して、プラズマを 1、5、20 分間照射した。*C. gracilis* のミトコンドリア膜電位評価には、プラズマ照射前後で 3,3'-dihexyloxacarbocyanine iodide (DiOC₆(3)) による蛍光標識を行った。蛍光試薬濃度は 10 nmol/L とし、サンプルを室温で 15 分間静置した後、蛍光顕微鏡で観察した。撮影した画像は Fiji により解析した。各細胞について Corrected total cell fluorescence (CTCF) を算出し、プラズマ照射前後における輝度変化を評価した。

3. 実験結果・考察

C. gracilis のミトコンドリアは、図 1 に示すように DiOC₆(3) により染色された。プラズマ照射の前後で蛍光輝度を比較した結果、プラズマ照射後にいずれの照射条件においても輝度が

上昇した(図 2)。また照射時間の増加に伴い輝度も増加した。これらの結果は大気圧プラズマ照射が *C. gracilis* のミトコンドリア膜電位を上昇させたことを示唆している。発表では、プラズマ照射条件による輝度の違いや増殖特性との関係についても考察を行う。

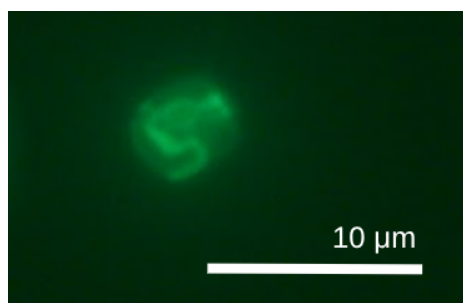


Fig 1: *C. gracilis* stained with DiOC₆(3) (fluorescence image)

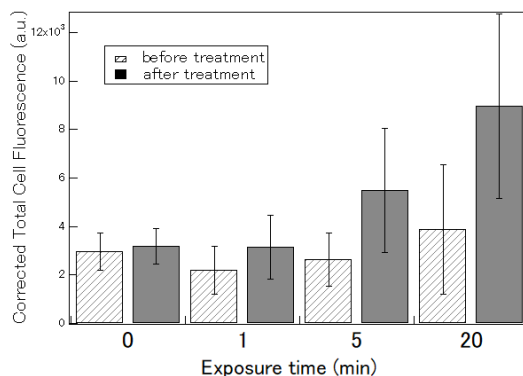


Fig 2: CTCF before and after plasma treatments

謝辞

本研究で使用した珪藻 *Chaetoceros gracilis* は株式会社シードバンクにより無菌化された。

参考文献

[1] 田優真, 高橋和生. 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-A33-11, 2024

免疫細胞と細胞間情報伝達物質への酸素プラズマ照射による 免疫細胞活性化

Immune cell activation by oxygen plasma irradiation of immune cells and intercellular signaling molecules

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

これまで単一種類の細胞や細胞間信号伝達物質へ酸素プラズマを照射することで、細胞増殖や活性が促進/抑制されることが明らかとなってきた。骨芽細胞からのシグナル伝達物質 RANKL の生成量を制御し破骨細胞の増殖を抑制することに成功した[1]。しかしながら、実際の体内では、十数種類の免疫細胞と細胞間の情報伝達物質である十数種類のサイトカインによる免疫ネットワークが形成されており、それらの協調により多彩な免疫機能が発揮されている。従って、単一種類の細胞を活性化するだけでは免疫ネットワークのバランスが崩れるだけで、効率的に病気の治療を行うことは不可能である。本研究では、免疫ネットワークの一部を構成する、免疫細胞M2マクロファージ (J774.1) とシグナル伝達物質サイトカイン (IL-4 や IFN- γ) へ同時に酸素プラズマを作用させた際の、各免疫細胞の活性変化を明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法および装置

大気圧プラズマ生成装置の概略図を Fig.1 に示す。多孔質体でトーチ型プラズマ生成装置の開口端を覆うことで、放電電極が直接液相に接触せずに液中へ活性種を直接導入可能な非平衡大気圧プラズマ生成装置を作成した。プラズマ中で生じた活性種は、多孔質体の微小孔の気液界面を通して液相へと溶解する。大気圧プラズマ生成には純酸素を用い、液中に溶解したオゾンから解離した原子状酸素が細胞に影響すると考えられる。

初期細胞数を 1.0×10^5 cell/mL に調整したマクロファージを 96 ウェルプレートへ 100 μ L ずつ播種し、直後に IL-4 または IFN- γ を 10 μ L ずつ分注した。マクロファージと IL-4 に対し、多孔質体プラズマ発生源へ酸素ガスを 0.02 slm で流入し、交流高電圧を印加し酸素プラズマを照射した。24 時間培養後、細胞数および食作用の測定を行った。

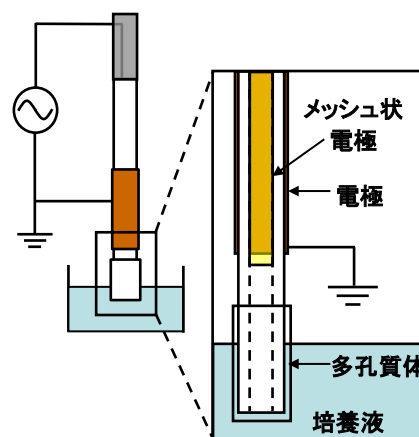


Fig.1 多孔質体付きプラズマ発生源の概略図。

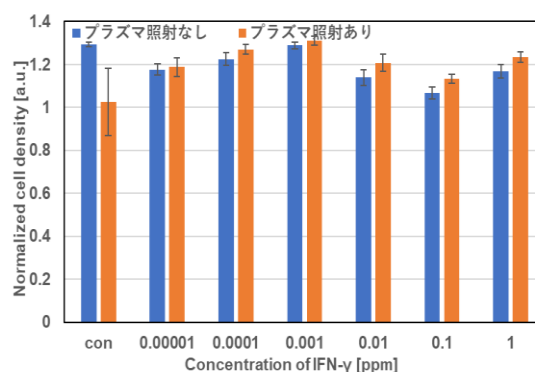


Fig.2 J774.1-IFN- γ 共存系へプラズマを作用させた時のマクロファージ細胞数の変化。

3. 実験結果および考察

マクロファージ懸濁液と濃度 $10^{-5} \sim 1$ ppm のサイトカイン IFN- γ に対し、プラズマを 30 秒間照射した。Fig. 2 にその際の細胞数の変化を示す。細胞や IFN- γ にプラズマを照射しない場合、良く知られているように IFN- γ を付与することで M2 細胞数が減少した。

一方、細胞と IFN- γ にプラズマを照射する場合、いずれの IFN- γ 濃度においても細胞数は増加することが分かった。IFN- γ の付与によって細胞が活性酸素による細胞活性化および細胞増殖効果を受けやすい環境になった可能性が考えられる。

[1] Hayashi, N., Inoue, Y., Kyumoto, Y., & Kukita, T. JJAP, 59(SJ), SJJF02. (2020)

8 Plasma Electronics | Oral presentation : 8.4 Plasma life sciences

[7p-N323-1~11] 8.4 Plasma life sciences

[7p-N323-1]

Inactivation characteristics of *Deinococcus Radiodurans* by oxygen or water plasma
Inactivation characteristics of *Deinococcus Radiodurans* by oxygen or water plasma

○(M1)Nano Iwanaga¹, Nobuya Hayashi^{1,2}, Shunta Kimura³ (1.Kyushu Univ, 2.Kyushu Univ. i-SPES, 3.JAXA)

[7p-N323-2]

Analysis of bactericidal species in activated indole solutions with oxygen radicals

○(M2)Daichi Kitagawa¹, Kenta Shimizu¹, Motoyuki Shimizu¹, Masashi Kato¹, Yasuhiro Nishikawa¹, Hiromasa Tanaka², Kenji Ishikawa², Masaru Hori², Masafumi Ito¹ (1.Meijo Univ., 2.Nagoya Univ.)

[7p-N323-3]

Bactericidal effects of oxygen radical activated sodium lactate mixed with surfactant solution

○(M2)Daichi Michiyama¹, Hiroshi Hashizume², Hiromasa Tanaka², Masaru Hori², Masafumi Ito¹ (1.Meijo Univ., 2.Nagoya Univ.)

[7p-N323-4]

Prevention to infect strawberry plants with pathogen by plasma-activated solution

○Hiroshi Hashizume¹, Yuko Katsumata¹, Yuki Shibata¹, Hiroko Mizuno¹, Akiko Abe¹, Kae Nakamura¹, Camelia Miron¹, Hiromasa Tanaka¹, Masafumi Ito², Keiko Takeyama³, Hidenori Horikawa³, Haruka Tanaka³, Masayoshi Maeshima¹, Naoto Miyashita¹, Masaaki Mizuno¹, Masaru Hori¹ (1.Nagoya Univ., 2.Meijo Univ., 3.Aichi Agri. Res. Center)

[7p-N323-5]

Effects of Atmospheric-Pressure Low-Temperature Air Plasma Irradiation on Potassium and Polyphenol Contents in Onions

○Ryota Nakajima¹, Rie Mukai², Retuo Kawakami¹ (1.Department of Science and Engineering, Tokushima Univ., 2.Department of Bioscience and Bioindustry, Tokushima Univ.)

[7p-N323-6]

Investigation of Cell Death Mechanisms Induced by Micro-plasma Treatment:
Stress Accumulation by ROS and Nonlinear Threshold Response to Injected Energy

○Taiki Hirohata¹, Sota Tanaka¹, Hideki Motomura¹, Yoshihisa Ikeda¹, Masafumi Jinno¹ (1.Ehime Univ.)

[7p-N323-7]

Plasma treatment enables introduction of foreign substances into stem sections without impairing
grafting characteristics

○Kazuki Tange¹, Yoshihisa Ikeda¹, Yugo Kido², Masafumi Jinno¹ (1.Ehime Univ., 2.Pearl Kogyo Co.,Ltd)

[7p-N323-8]

Effect of Plasma-Induced NADPH Oxidase-Mediated ROS Generation on Molecular
Introduction into Plant Cells

OYOSHIHISA IKEDA¹, KIIHIRO FUKUDA¹, YUGO KIDO², MASAFUMI JINNO¹ (1.Ehime Univ., 2.Pearl kogyo)

[7p-N323-9]

Measurement of nitric oxide radical permeability through rice seed coats using atmospheric-pressure mass spectrometry

○Kota Kawaguchi¹, Hironaka Tsukagoshi¹, Hiromasa Tanaka², Kenji Ishikawa², Masaru Hori², Masafumi Ito¹ (1.Meijo Univ., 2.Nagoya Univ.)

[7p-N323-10]

Improvement of germination of plant seeds using non-equilibrium atmospheric pressure plasma and its mechanism

○(M1)Koki Ito¹, Hiroshi Hashizume², Takashi Kondo², Kenji Ishikawa², Masaru Hori², Hiromasa Tanaka² (1.Nagoya Univ.Eng., 2.Nagoya Univ. cLPS)

[7p-N323-11]

Examination of reproducibility of growth promotion effect of sugarcane using plasma-irradiated leafmold

○Takamasa Okumura¹, Takumi Nakao¹, Genki Ono¹, Pankaj Attri¹, Daisuke Yamasita¹, Kunihiro Kamataki¹, Naho Itagaki¹, Koga Kazunori¹, Masaharu Shiratani¹ (1.Kyushu U, ISEE)

酸素または水のプラズマによる *Deinococcus Radiodurans* の不活化特性

Inactivation characteristics of *Deinococcus Radiodurans* by oxygen or water 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 ○岩永 菜乃(M1)¹, 林 信哉^{1,2}, 木村 駿太³

Kyushu Univ.¹, Kyushu Univ. i-SPES², JAXA³ ○Nano Iwanaga(M1)¹, Nobuya Hayashi^{1,2}, Shunta Kimura³

e-mail: hayashi.nobuya.056@m.kyushu-u.ac.jp

1. 研究背景および研究目的

プラズマを応用した滅菌薬剤を使用しない宇宙探査機滅菌の実現を目標としている。これまで、酸素プラズマにより医療器材表面に付着したグラム陽性桿菌芽胞などの不活化が試みられてきた。一方、宇宙探査機表面に付着・生存しうる生物として、乾燥や高温に耐えるもの、または低温や放射線に耐性があるものが想定される。このような各種極限環境微生物の効果的な不活化を達成するために、酸素プラズマや水プラズマによる極限環境菌の不活化特性を明らかにすることを本テーマ全体の目的としている。

本研究では、強固な表面を持つ枯草菌芽胞と強力な遺伝子修復機構を持つ放射線耐性菌 (*Deinococcus Radiodurans*, DR) に対して、酸素プラズマや水プラズマを作用させる。枯草菌は物理的ダメージに耐性が高いが、遺伝子のダメージにより容易に不活化する。一方、放射線耐性菌は活性酸素により菌の細胞壁やその他の器官が分解することで不活化すると考えられるが、その詳細は明らかになっていない。酸素プラズマや水プラズマにより滅菌を行い、DR の不活化特性やプラズマの作用機序を明らかにする。

2. 実験装置及び実験方法

高周波プラズマ生成装置の概略図を図 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高周波電極を設置した。減圧したチャンバー内に酸素ガスまたは水蒸気を導入して圧力を一定とした。その後電極に高周波電力 (13.56 MHz) を供給して CCP を生成した。菌株には上述の *Deinococcus Radiodurans* を採用した。滅菌サンプルとして DR 懸濁液 30 μ l をカバーガラスに滴下し乾燥させたもの (菌数 $\sim 10^4$ 個) を用いた。このとき、DR は互いに重ならずに一層で配置した。作製したサンプルをプラズマ生成電極から 170 mm 離れた位置に設置し、プラズマ照射時間を変化させたときの生残率を調査した。以上の条件でプラズマ照射を行った後に 24 時間培養を行い、菌数の計測を行った。

3. 実験結果および考察

図 2 に、酸素プラズマをサンプルに照射した際の DR の生残率のプラズマ照射時間変化を示す。菌への熱ダメージの無い高周波電力 40 W, 圧力 40 Pa の条件下において、酸素プラズマの照射時

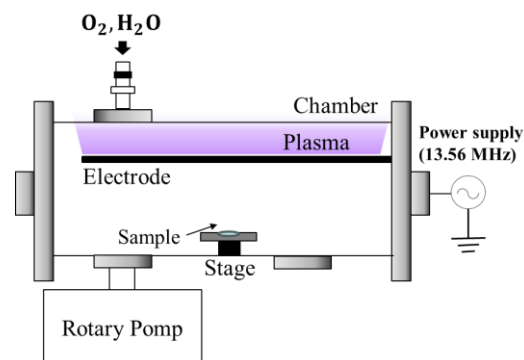


図 1 高周波プラズマ発生装置の概略図

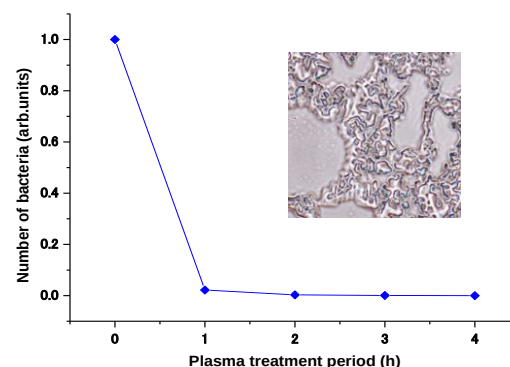


図 2 酸素プラズマ照射による DR の生残率のプラズマ照射時間変化, およびプラズマ照射後の菌の顕微鏡画像。

間を変化させて DR の処理を行ったところ、1 時間の照射により菌生残率は 5% 以下に低下し、3 時間の照射で滅菌を達成した。さらに、滅菌処理後の DR を顕微鏡により観察した結果、一部の細胞では細胞壁の構造破壊や原形を保持しない変形が認められた。これらの形態的变化から、酸素プラズマ中の活性酸素種が DR の構造的損傷を引き起こし、それが不活化の主要因の一つである可能性が考えられる。

一方、水プラズマによる滅菌においては、OH ラジカルが主要な滅菌因子であると考えられる。予備の実験で DR に水プラズマを作用させた場合、酸素プラズマと同様な生残率特性および形態変化を示すことが分かった。以上の結果は、好熱菌芽胞の不活化と同程度である。従って、極限環境菌である DR はプラズマ中の活性酸素種による構造的ダメージにより、比較的容易に不活化が可能と考えられる。

酸素ラジカル活性化インドール溶液の殺菌物質の分析

Analysis of bactericidal species in activated indole solutions with oxygen radicals

名城大¹, 名古屋大², [○]北川 大慈¹, 清水 健太¹, 志水 元亨¹, 加藤 雅士¹,
西川 泰弘¹, 田中 宏昌², 石川 健治², 堀 勝², 伊藤 昌文¹

Meijo Univ.¹, Nagoya Univ.², [○]Daiji Kitagawa¹, Kenta Shimizu¹, Motoyuki Shimizu¹, Masashi Kato¹,
Yasuhiro Nishikawa¹, Hiromasa Tanaka², 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殺菌メカニズムの完全解明のために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。我々は今までにインドール由来の殺菌物質の存在を示唆する結果を得ており、今回はインドールの処理液に含まれる物質を特定するため HPLC (High performance Liquid Chromatography)を用いて調査した。

2. 実験方法

本研究では pH 6.3 に調整された 10 mM のインドール含有リン酸緩衝液 3.0 mL を用意した。このサンプルに対して非平衡大気圧ラジカル発生装置(Tough Plasma FPA10, FUJI Corp., Japan)を用いて、酸素ラジカルを含む電氣的に中性な粒子のみを選択的に照射した。照射時間は 0, 1, 10, 20 分、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 O₂ : 0.03 slm, Ar : 4.97 slm とした。[2] 酸素ラジカル処理したインドール処理液を ODS カラム(AQ-C18, 粒子径 5 μ m, 内径 3 mm, 長さ 30 mm)を装着した HPLC 装置(prominence, 島津製作所)にて分析した。移動相は超純水及びアセトニトリルとし、グラジエントモードで分離を行った。またクロマトグラフは PDA 検出器にてベンゼン環の極大吸収波長である 254 nm の波長を観測した。

3. 実験結果

ラジカル未処理のインドールを HPLC 分析すると、インドールと思われる単一のピークが得られた。(Fig.1)さらに、酸素ラジカル活性化インドール溶液を HPLC 分析すると時間依存的に未処理のインドールで確認されたピークが減少する一方で異なる位置に強いピー

クが現れた。(Fig.1) この結果から、インドールが酸素ラジカル照射により分解され別の物質へと変化したことが示唆された。

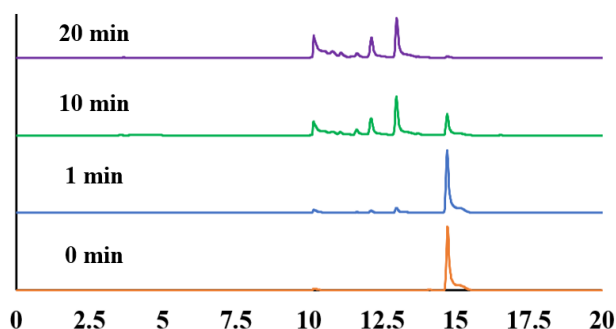


Fig.1 HPLC analysis of indole solution treated with oxygen radicals

4. まとめ

酸素ラジカル照射したインドールの HPLC 分析を行った。その結果、インドールに酸素ラジカル処理を行うことでインドールが分解され複数の物質が生成されていることが確認された。これらの物質はインドールより早く溶出しているため、インドールより親水性の高い物質であることが分かる。今後はそれぞれの物質の特定を行うため、LC/MS を用いて質量電化比の特定を行い、インドール及びトリプトファン由来の殺菌因子による殺菌メカニズムの解明を行う。

謝辞

この研究の一部は JSPS 科研費 JP19H05462, JP22H01213 及び JP24H02254 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).

酸素ラジカル活性化乳酸ナトリウム混合表面活性剤溶液による殺菌効果

Bactericidal effects of oxygen radical activated

sodium lactate mixed with surfactant solution

名城大学¹, 名古屋大学^{2, ○}(M2) 道山大智¹, 橋爪博司², 田中宏昌², 堀勝², 伊藤昌文¹

Meijo Univ.¹, Nagoya Univ.², [○]Daichi Michiyama¹, Hiroshi Hashizume², Hiromasa Tanaka²,

Masaru Hori², Masafumi Ito¹

E-mail: 243427038@ccmailg.meijo-u.ac.jp

1. 導入

プラズマ技術が発展し、大気圧下で低温なプラズマを生成できるようになり、プラズマを生体組織や液体へ直接作用させることが可能となった。これにより、農業や医療分野へのプラズマ応用研究が盛んに行われている。農業分野においては、プラズマ照射による植物の成長促進、有害菌の殺菌、土壌改善などの研究が行われている。最近、表面活性剤の一つである Tween20 と乳酸ナトリウムの混合溶液にプラズマ照射するとミドリカビ胞子に対する強い殺菌効果があることが報告された。[1]本研究ではプラズマ中の酸素ラジカルの寄与を確認するために、Tween20、乳酸ナトリウム及びそれらの混合溶液に酸素ラジカル照射したときの殺菌効果を比較検討した。

2. 実験手順

本研究では 1%Tween20, 27.7 mM 乳酸ナトリウム及びそれらの混合溶液にラジカル発生装置を用いて酸素ラジカルが最大となる Ar/O₂ = 4.97/0.3 slm を 10 分間照射またラジカル発生装置のプラズマ発生部分とほぼ同様な構造を持つプラズマ発生装置を用いて Ar プラズマを大気中で 10 分照射を行い、殺菌効果について調査した。照射後、照射した溶液 2.7 mL に対して、ミドリカビ胞子懸濁液 1.0×10^8 [CFU/mL] を 0.3 mL 添加して 24 h 振とう培養し、コロニーカウント法で生菌数を推定した。

3. 実験結果及び考察

Fig.1 に照射溶液に 24 h 浸漬した後のカビ胞子の生菌数を示す。ラジカル発生装置で酸素ラジカル処理したとき、どの溶液においても生菌数の変化はほとんど見られなかった。一方、Ar プラズマ処理したとき、乳酸ナトリウム溶液では 3 桁程度の生菌数の減少を確認でき、Tween20 と乳酸ナトリウムの混合溶液では検出限界まで生菌数が減少し、相乗効果が確認で

きた。これらの結果から乳酸ナトリウムと Tween20 によるミドリカビ胞子に対する殺菌効果はラジカル発生装置からの主な生成物である酸素原子との反応ではなく、プラズマ発生装置による主な生成物であるヒドロキシラジカルと反応し殺菌因子が生成されたことが考えられる。

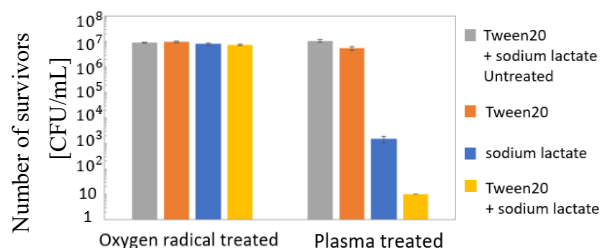


Fig.1 Differences in bactericidal effect between plasma irradiation and radical irradiation

4.まとめ

Tween20、乳酸ナトリウム及びそれらの混合溶液にプラズマ照射または酸素ラジカル照射を行ったところ、プラズマ照射した乳酸ナトリウム溶液と Tween20+乳酸ナトリウムの混合溶液にミドリカビ胞子に対する殺菌効果があることが確認され、ヒドロキシラジカルとの反応により殺菌因子が生成されていることが示唆された。今後は殺菌因子特定に向け、HPLC や LC/MS を用いて分析を行う予定である。

謝辞

この研究の一部は、JSPS 科研費 19H05462、22H01213、および 24H02254 の支援により行われた。

参考文献

[1] “プラズマ活性化溶液を用いた真菌胞子の強力殺菌”、橋爪博司、第 72 回応用物理学会春季学術講演会、16p-K303-2、東京理科大学、3 月 16 日

プラズマ活性化溶液を用いたイチゴの病原菌感染防除の検討

Prevention to infect strawberry plants with pathogen by plasma-activated solution

¹名古屋大, ²名城大学, ³愛知県農業総合試験場

橋爪博司¹, 勝又優子¹, 柴田有希¹, 水野寛子¹, 阿部明子¹, 中村香江¹, ミロンカメリア¹,
田中宏昌¹, 伊藤昌文², 武山桂子³, 堀川英則³, 田中はるか³, 前島正義¹, 宮下直人¹, 水野正明¹, 堀 勝¹

¹Nagoya Univ., ²Meijo Univ., ³Aichi Agricultural Research Center

°H. Hashizume¹, Y. Katsumata¹, Y. Shibata¹, H. Mizuno¹, A. Abe¹, K. Nakamura¹, C. Miron¹, H. Tanaka¹,
M. Ito², K. Takeyama³, H. Horikawa³, H. Tanaka³, M. Maeshima¹, N. Miyashita¹, M. Mizuno¹, M. Hori¹

E-mail: hashizume.hiroshi.i4@f.mail.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

当グループでは、イチゴ栽培において低温プラズマ処理を行うと、抗酸化活性の高い高付加価値な果実が生産可能となることを実証した。¹⁾ 一方で、近年の温度上昇により夏期にイチゴ苗が高温障害を受け、炭疽病 (*Glomerella cingulata*) などの病原菌に感染し枯死することが大きな問題となっている。胞子の飛散により苗の感染が拡散する一方で、農薬の使用量には制限があり、生産者にとっては甚大な被害となる。我々は真菌胞子を不活性化する新たなプラズマ殺菌溶液を開発した。^{2,3)} 本溶液を用いて、イチゴ炭疽病菌を対象として、菌の不活性化やイチゴ栽培における病原菌防除に対する効果を検討した。

2. 実験方法

27.6 mM 乳酸ナトリウムと1% Tween20の混合液8 mLをφ60 mm dishに分注して超高密度大気圧プラズマ装置⁴⁾を用いてプラズマ処理を行い、プラズマ殺菌液 (PALt20とする) を調製した。炭疽病胞子懸濁液 (1.0×10^6 個/mL) 500 μ Lと溶液4.5 mL (PALt20, 対照として蒸留水またはプラズマ未照射溶液) を混合して3 h転倒混和した。反応液の一部をPDA寒天培地に塗布してコロニーカウント法で生菌数を算出した。

3. 実験結果および考察

図1に炭疽病菌の生菌数の変化を示す。蒸留水やプラズマ未照射溶液の処理では生菌数は変化しなかったが、PALt20の処理では検出限界以下まで不活化されることが示された。発表当日はイチゴ栽培における検討結果を含めて報告し本溶液の効果について議論する。

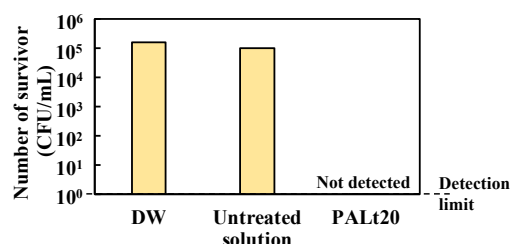


Fig.1 Effect of plasma-activated solution on inactivation of *G. cingulata* spores by treatment for 3 h.

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株式会社遠州、内閣府地方創成推進交付金事業、JSPS科研費 (JP19H05462) の支援により行われた。

参考文献

- 1) 堀 勝 ほか, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 11a-W611-10 (2019)
- 2) 橋爪博司ほか, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 16p-K303-2 (2025)
- 3) 道山大智ほか, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 16p-K303-3 (2025)
- 4) M. Iwasaki et al., **92**, 081503 (2008).

大気圧低温空気プラズマ照射がタマネギのカリウムとポリフェノール含有量に及ぼす効果

Effects of Atmospheric-Pressure Low-Temperature Air Plasma Irradiation on Potassium and Polyphenol Contents in Onions

徳島大理工¹, 徳島大生物資源²

○(B) 中嶋 亮太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

○Nakajima Ryota¹, Rie Mukai², Retsuo Kawakami¹

E-mail: nakajima.ryota@ee.tokushima-u.ac.jp

1. 背景と目的

高機能成分を含む植物性食品を摂取する予防医療が注目されている。我々はカリウムやポリフェノールを豊富に含むタマネギに着目してきた。先行研究において、空気プラズマジェットによりタマネギ中心部のカリウム含有量が増加することを見出した。対照的に、ポリフェノール含有量はタマネギ全体で増加し、空気プラズマ由来の NO_3^- と相関性があることもわかりつつある。しかしながら、これら成分の詳細な増加機構は明らかになっていない。

本研究は、貯蔵温度の変化により空気プラズマ照射したタマネギ中心部のカリウム含有量が増加するのかどうか明らかにしたことを報告する。また、タマネギ鱗茎を細かく区分し、ポリフェノール含有量と空気プラズマ由来の NO_3^- 濃度との相関性を明らかにしたことも報告する。

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タマネギへ30分間照射させた。照射距離は10 mmで、空気流量は6 L/min, 加えた電圧は、最大6 kVのバイポーラインパルス波であった。照射後、暗室で3日間貯蔵した。

タマネギのカリウム含有量は、貯蔵温度を15, 25, 35 °Cと変化させて実験を行い、擦りおろし

液をイオン電極法で測定した。ポリフェノール含有量は、Fig. 1にある鱗茎部分（プラズマ照射軸上のA, B, C）を、フォーリンチオカルト法により測定した。その各鱗茎部分の NO_3^- 濃度はイオン電極法より測定した。

3. 結果と考察

貯蔵温度を25 °Cから15 °Cおよび35 °Cに変化させても、タマネギ中心部のカリウム含有量は増加しなかった。この結果は、貯蔵温度もカリウム含有量の変化に関与している可能性を示唆する。

プラズマ照射点であるタマネギ鱗茎A部分のポリフェノール含有量は、プラズマ照射により、約2倍程度増加した(Fig. 2 (a))。照射点から離れたB及びC鱗茎部分においても、同様な結果が得られた(Fig. 2(b))。各部位の NO_3^- 濃度も、プラズマ照射により、約2倍に増加した。これらの結果から、プラズマ照射軸上においては、ポリフェノール含有量と NO_3^- 濃度が約2倍程度共に増加することがわかった。

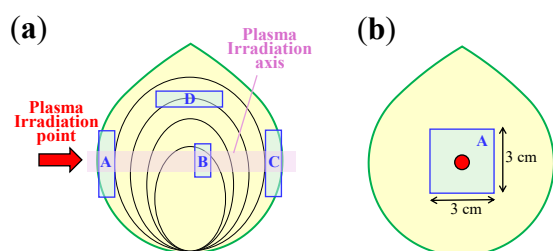


Fig. 1. Schematic drawing of (a) cross-sectional view and (b) top view for an onion irradiated with air plasma jet.

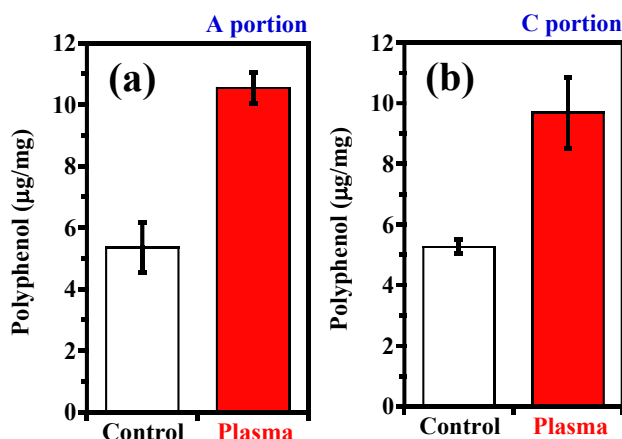


Fig. 2. (a) Polyphenol contents of A-labeled portion irradiated without and with air plasma jet. (b) NO_3^- concentrations of A-labeled portion irradiated without and with air plasma jet.

マイクロプラズマ処理による細胞死メカニズムの検討： ROSによるストレス蓄積と注入エネルギーの非線形閾値応答

Investigation of Cell Death Mechanisms Induced by Micro-plasma Treatment: Stress Accumulation by ROS and Nonlinear Threshold Response to Injected Energy

愛媛大学¹, [○](D)廣島 大輝¹, 田中 蒼大¹, 本村 英樹¹, 池田 善久¹, 神野 雅文¹

Ehime Univ.¹

E-mail: mjin@mayu.ee.ehime-u.ac.jp

1. はじめに

筆者らは、放電プラズマを用いた細胞への分子導入現象の解明に取り組んでいる。本手法では、プラズマ由来の電氣的・化学的複合刺激によりエンドサイトーシスが惹起され、外部分子を低侵襲に導入可能であり、ランダムインテグレーション頻度も低いことが示されている[1]。一方で、処理条件を強めると一部の細胞が細胞死に至る。本研究ではその要因として活性酸素種(ROS)と電氣的刺激(電氣的エネルギー)の影響を検討した。

2. 実験方法と等価回路網

実験： マウス線維芽細胞(L-929)を96ウェルプレートで培養し、培地をGFPプラスミド溶液に置換してプラズマを照射した。各ウェル中央0.5 mm上方に細径電極、ウェル底面に接地銅板電極を配置し、20 kVpp, 20 kHzの正弦波電圧を印加した。実験では、印加時間を20 msに固定して細胞密度(コンフルエント度)を変化させ、導入効率と死滅率を評価した。この結果から、各密度における最大導入効率時の死滅率を求めた。また、細胞密度を一定にして印加時間を2~100 msで変化させ、電極直下でGFP蛍光が消失する細胞死領域の半径を測定した。

等価回路網モデル： 細胞、DNA溶液、ウェルプレートを含む系を電氣的等価回路としてモデル化し[2]、細胞に注入される瞬時電力を算出した。細胞死発生条件として、生物学的な応答を考えた。具体的には、瞬時電力が閾値 P_{th} を超えた場合に細胞が刺激を感知し、その時の瞬時電力の積算値がエネルギーの閾値 W_{th} を超えたときに細胞死が生じると仮定した。この仮定に基づき、処理時間に対する細胞死領域の半径 r の変化を算出した。

3. 実験結果・考察

図1は、プラズマ処理時間に対する細胞死領域の半径 r の変化と、2段階閾値モデルによる再現結果を示す。 P_{th} および W_{th} を適切に設定することで、実測値と等価回路モデルによる計算は良好に一致したので、電極直下の細胞死が主に電流によるエネルギー注入によって誘導される可能性が示唆された。

プラズマ処理条件が一定の場合、プラズマ

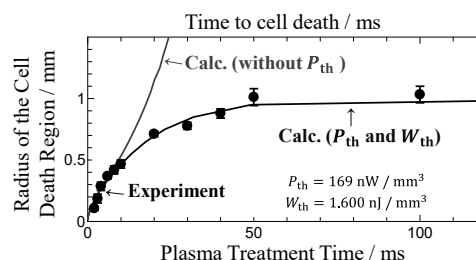


Fig. 1. Plasma Treatment Time vs. Radius of the Cell Death Region (Two-Step Model)

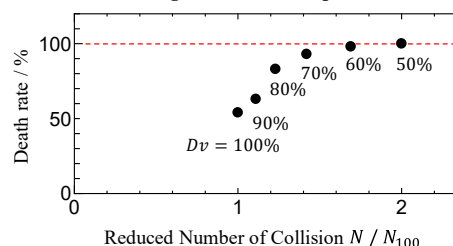


Fig. 2. Death rate vs. number of collisions

からのROS供給量は一定であり、長寿命活性種がウェル内に均等に拡散した状況下では、細胞1個当たりの活性種との衝突回数は細胞数に反比例すると考えてよい。この仮定の下、図2に各細胞密度の最大導入効率時の死滅率とROSとの衝突総数の関係性を求めた結果を示す。細胞密度60~100%の範囲では両者に相関関係がみられ、ROSによっても細胞死が生じることが明らかになった。

4. 結論

プラズマ処理による細胞死は、主に電氣的エネルギーの注入とROSの作用に起因すると思われる。電極直下の中心部では前者が支配的である一方、周辺部では後者が細胞死の主要因となることが示唆された。

5. 謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費(24K21540, 21H04455, 7H01068, JP24K21540)、愛媛大学リサーチユニット、およびJST SPRING(JPMJSP2162)の助成を受けたものです。

参考文献

- [1]. 神野雅文, 「応用物理」, 94(6) p. 309-315 (2025).
- [2]. Yugo Kido *et al.*, PLoS ONE, 16(1), e0245654 (2021).

プラズマ処理は接木の特性を損なわず茎断面への外来物質導入を可能にする

Plasma treatment enables introduction of foreign substances into stem sections without impairing grafting characteristics

愛媛大¹, パール工業² °丹下 和樹¹, 池田 善久¹, 木戸 祐吾², 神野 雅文¹

Ehime Univ.¹, Pearl Kogyo Co.,Ltd.², °Kazuki Tange¹, Yoshihisa Ikeda¹, Yugo Kido², Masafumi Jinno¹

E-mail: mjin@mayu.ee.ehime-u.ac.jp

1. はじめに

著者らは、大気圧プラズマによる低侵襲な遺伝子導入時を報告している[1]。接木を促進する分子を茎切断面の細胞に直接導入することで、より効率的な接木の促進が可能になるのではないかと考えた。本研究では、大気圧プラズマを用いて植物の茎の切断面に外部からの物質を導入する手法を検討した。そして、このプラズマ処理が、接木の接着にどのような影響を与えるかを評価した。

2. 実験方法

育成したトマトの茎を 1.7 mm 幅に水平に切断し、2 つで 1 組の茎片を作製した。その茎片の切断面にプラズマ処理を行い、10 kDa と 2 MDa の FITC デキストラン溶液で茎切断面を浸漬させた。6 時間後、蒸留水で洗浄し、蛍光顕微鏡で観察した。Kawakatsu らの方法を参考に、PDMS シートで接木シートを作成した[2]。1 組の茎片をプラズマ処理した後、速やかに接木シートに挿入し、寒天培地上で培養した。比較のために、茎片をそのまま接木シートに挿入した条件と、電圧をかけずに He を照射した条件でも実験を行った。培養後 3 日目の茎片の接着強度をデジタルフォースゲージで測定した。

3. 実験結果・考察

プラズマ処理をした茎片に 10 kDa の FITC デキストランが取り込まれたが、未処理の茎片には取り込みが確認されなかった。2 MDa の FITC デキストランでは、取り込みが確認されなかった。植物細胞は動物細胞と違い、強固な細胞壁が外来物質導入の障害となる。細胞壁を通過できる分子は 30 kDa 未満であることが報告されている[3]。したがって、2 MDa の FITC デキストランは細胞膜に接触できず、エンドサイトーシスによる導入が起こらなかったことが考えられる。

図 1 には、未処理、プラズマ処理、He 処理における茎片の接着強度を示す。未処理での茎片の接着力は、 1.98 ± 0.92 N (平均 ± 標準偏差、n=19)、He 処理では 1.61 ± 0.82 N (n=20)、

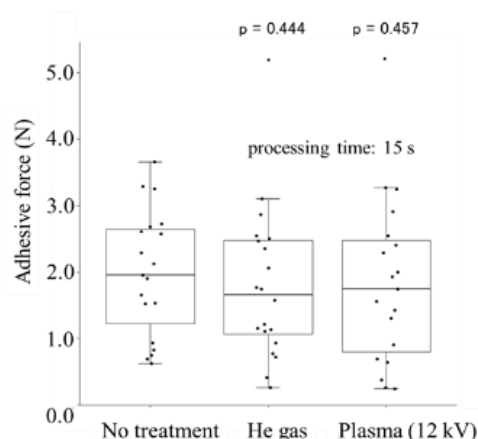


Fig.1 Stem adhesion strength

プラズマ処理では 1.65 ± 1.02 N (n=19) であった。いずれの条件も接着が確認され、マン・ホイットニーの U 検定によると有意差はなかった。これらの結果から、プラズマ処理による茎断面細胞の侵襲性は小さく、接木が可能であることが示唆された。

4. 結論

本研究では、大気圧プラズマで茎断面を処理することで、接木を阻害することなく、接着面に外来物質が導入可能であることを実証した。プラズマ処理によって、切断面に接木を促進する分子を導入することで、これまで難しかった組み合わせでの接木を実現できる可能性がある。

5. 謝辞

本研究は、JSPS 科研費 (21H04455、22H04198、23H01165、24H02250) の助成を受けたものである。

参考文献

- [1] M. Jinno et al., Jpn. J. Appl. Phys., 60, 030502 (2021).
- [2] Y. Kawakatsu et al., Plant Biotechnol. 37(4):451–8(2020).
- [3] T. Rukmana et al., Sci Rep., 16(1): 9(1):1–9. (2019).

プラズマ誘導性の NADPH オキシダーゼ依存 ROS 生成が植物細胞への分子導入に与える効果

Effect of Plasma-Induced NADPH Oxidase-Mediated ROS Generation on Molecular Introduction into Plant Cells

愛大院理工¹, パール工業², °池田 善久¹, 福田 起大¹, 木戸 祐吾², 神野 雅文¹

Ehime Univ.¹, Pearl kogyo.², °Yoshihisa Ikeda¹, Kihiro Fukuda¹, Yugo Kido², Masafumi Jinno¹

E-mail: ikeda.yoshihisa.dx@ehime-u.ac.jp

1. はじめに

近年、ゲノム編集技術の発展に伴い、育種のために植物細胞への高効率かつ非侵襲的な分子導入手法の開発が求められている。我々は、マイクロプラズマ処理が植物細胞において細胞壁の物理的導入経路の形成および細胞膜のエンドサイトーシスの誘導を通じてカルスや種子、花粉への分子導入可能であることを報告している[1]。本研究では、プラズマ刺激により誘導される NADPH オキシダーゼ活性化に着目し、それに伴う活性酸素種 (ROS) の生成が分子導入に関与していることが明らかになったので、報告する。

2. 実験方法

標的細胞としてタバコカルス細胞を用い、導入分子には 250 kDa の FITC-Dextran を使用した。マイクロプラズマ処理は 11 kVpp、20 ms、2 回処理を基本条件とし、プラズマ処理前に各種阻害剤を添加した。プラズマ処理後のカルスに FITC-Dextran を滴下し、60 分インキュベート後に洗浄し、蛍光顕微鏡にて蛍光強度を比較した。阻害剤は細胞外の H₂O₂ 抑制を目的とした CAT (カタラーゼ)、細胞内外の ROS 全般の抑制を目的とした NAC (N-Acetyl-L-cysteine)、NADPH オキシダーゼ活性阻害を目的とした DPI (diphenyleneiodonium) を用いた。

3. 結果と考察

図 1 に、プラズマ分子導入結果の ROS 阻害剤別比較を示す。プラズマ処理した細胞は、Control に対して FITC-Dextran の蛍光強度が約 2.8 倍に増加した。一方、DPI、NAC、CAT をそれぞれ添加した処理群では、いずれも蛍光強度が有意に低下した。CAT の結果から、細胞外 H₂O₂ が分子導入に寄与していることが示唆される。また、DPI の結果より、NADPH オキシダーゼ活性が導入促進に関与していることが明らかとなった。

NADPH オキシダーゼは細胞膜を介して電子を輸送し、アポプラスト (細胞外) 側に O₂⁻ を生成する。O₂⁻ は不安定であるため、H₂O₂ に変化していると考えられ、この H₂O₂ が細胞膜を透過し、細胞内シグナルや膜構造に作用することで、エンドサイトーシスを誘導している可能性がある。今後は、ROS による膜構造変化の可視化や、エンドサイトーシス経路の特定の阻害を通じて、本メカニズムのさらなる解明が期待される。

4. まとめ

細胞膜近傍に生成される H₂O₂ が、エンドサイトーシス誘導に重要な役割を果たしていることが示された。特に DPI による強い阻害効果より、NADPH オキシダーゼ活性が分子導入の主要因であることを示唆する結果を得た。

謝辞

本研究の一部は JSPS 科研費 23K25862, 21H04455, 17H01068, 15H00896 の助成を受けたものです。

参考文献

[1] Y. Ikeda et al., *Japanese Journal of Applied Physics*, **62**, SL1015 (2023).

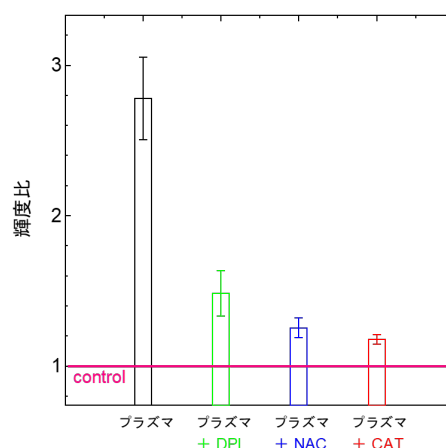


Fig.1 Effect of ROS-related inhibitors on plasma-induced enhancement of molecular introduction.

大気圧質量分析法を用いたイネ種皮の酸化窒素ラジカル透過率測定

Measurement of nitric oxide radical permeability through rice seed coats using atmospheric-pressure mass spectrometry

名城大¹, 名古屋大² [○](M2)川口幸大¹, 塚越啓央¹, 田中宏昌², 石川健治², 堀勝², 伊藤昌文¹

Meijo Univ.¹, Nagoya Univ.¹, [○]Kota Kawaguchi¹, Hironaka Tsukagoshi¹, Hiromasa Tanaka²,

Kenji Ishikawa², Masaru Hori², Masafumi Ito¹

E-mail: 243427011@ccmailg.meijo-u.ac.jp

1. はじめに

世界人口の爆発的な増加に伴い、農業分野では、安価で安全、かつ残留農薬のない食物の成長促進が求められている。この問題を解決する方法として、大気圧低温プラズマを種子に照射する方法が期待されている。[1]

しかしながら、プラズマから供給されるラジカルが種皮をどれくらい透過するか定量的に測定された報告は少ない。

そこで本研究では、大気圧下でイオンやラジカル、安定分子の密度を測定できる質量分析計(QMS)を利用してプラズマ起因の窒素ラジカル種である NO・ の種皮透過率を測定した。

2. 実験方法

Fig. 1 に示すように、ラジカル源から噴射されるガスが通るように中心に $\phi 1$ mm の穴を開けた 2 つの亚克力板を QMS の上に置いた。その際に、下側の亚克力板と QMS の隙間を通して空気が QMS のオリフィスに入らないように下側の亚克力板と QMS の間に O リングを挟み 2 つの亚克力板をねじで締め付けた。また、3 mm 角のイネの種皮を 2 つの亚克力板の間に挟み、周りから空気が入らないように種皮の周辺を真空グリースで充填した。ラジカル源の照射条件は、照射距離 10 mm、ガス流量は Ar : O₂ : N₂ = 1.4 : 0.48 : 0.12 slm として、NO・ が多く生成される条件で、種皮がある場合とない場合の密度の比較を行い、NO・ の他、Ar, O₂, N₂ の透過率を計算した。なお、NO・ 密度は出現質量分析法により導いた。

3. 実験結果および考察

Fig. 2 にイネの種皮がない場合(w/o seed coat)と種皮がある場合(w/ seed coat)のそれぞれの NO・ 密度を示す。Fig. 2 から、種皮がある場合は種皮がない場合に比べて NO・ 密度が減少していることが分かる。この結果から、イネの種皮の NO・ ラジカル透過率は約 45%と求められた。

4. まとめ

本研究では、酸化窒素ラジカルや各種ガスがイネの種皮をどれくらい透過するかを QMS に

より測定し、NO・, Ar, O₂, N₂ の透過率を導出した。

その結果、NO・ のイネ種皮の透過率は約 45% であることが示唆された。今後は、材質や構造の違う種皮に関してもラジカルの透過率を調査する予定である。

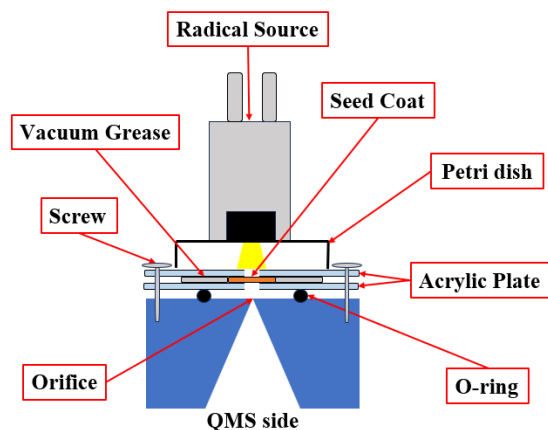


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup.

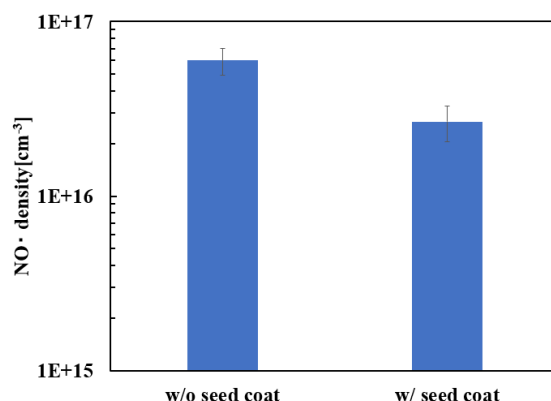


Fig. 2 NO・ densities with and without rice seed coat measured by QMS.

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 24H02254 の支援により行われた。

参考文献

[1] S. Kitazaki, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 51, 01AE01 (2012).

非平衡大気圧プラズマを用いた植物種子の発芽性向上及び そのメカニズムの解明

Improvement of germination of plant seeds using non-equilibrium atmospheric pressure plasma and its mechanism

名大院工¹, 名大プラズマ²

○(M1) 伊藤輝喜¹, 橋爪博司², 近藤隆², 石川健治², 堀勝², 田中宏昌²

Nagoya Univ.Eng.¹, Nagoya Univ. cLPS², °Koki Ito¹, Hiroshi Hashizume², Takashi Kondo², Kenji

Ishikawa², Masaru Hori², Hiromasa Tanaka²

E-mail: ito.koki.j1@s.mail.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

近年、非平衡大気圧プラズマの農業応用が注目されており、植物の成長促進効果が報告されている^[1]。しかし、成長促進のメカニズムは解明されておらず、最適な照射方法も検討段階である。そこで、本研究では、プラズマ照射距離を変化させてイネ種子の発芽への影響を調査するとともに、その化学的メカニズムを解明するため、ESR法を用いて種子内に生成されるラジカルの定量評価を行った。

2. 実験方法

イネ種子（品種：山田錦）を試験対象とし、超高密度大気圧プラズマ装置を用いてプラズマ照射を行った^[2]。種子に対して照射距離を変えて（1 cm, 2 cm, 3 cm）一定時間（60 秒間）照射した。対照群として未処理の種子も用意した。照射後、蒸留水に種子を浸漬して生育し、4 日後および 5 日後の発芽率と子葉鞘の長さを測定した。また、プラズマ照射直後の種子を、ESR 装置を用いてラジカル測定を行った。

3. 実験結果と考察

プラズマ照射距離が 2 cm の場合、未処理の対照群と比較して子葉鞘の伸長が

160%促進されることが確認された。一方、照射距離が 1 cm の場合は、逆に対照群よりも発芽率が 48%低下し、発芽阻害効果が見られた (Fig. 1)。また、ESR 測定を行ったところ、プラズマを照射した種子では、未処理の種子と比較して種子に元来存在する有機ラジカル由来と考えられる信号 ($g \approx 2.0048$) の強度が顕著に増大することが確認された。本発表では、これらのラジカル種の生成量と発芽率・子葉鞘長との相関を議論し発芽促進および阻害のメカニズムについて議論する。

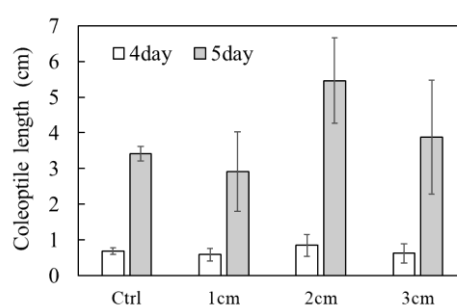


Fig.1. Relationship between plasma irradiation distance and coleoptile length

4. 参考文献

- [1] S.Kitazaki et al., Jpn. J. Appl. Phys., 51, 01AE01(2012).
- [2] Iwasaki et al., Appl. Phys. Lett., 92, 081503 (2008).

プラズマ照射腐植土を用いたサトウキビの生育促進効果の再現性の検討

Examination of reproducibility of growth promotion effect of sugarcane using plasma-irradiated leafmold

九大シス情¹、[○]奥村賢直¹、中尾匠¹、小野元気¹、アタリ パンカジ¹、山下大輔¹、
鎌滝晋礼¹、板垣奈穂¹、*古閑一憲¹、白谷正治¹

Kyushu Univ.¹, [○]Takamasa Okumura¹, Takumi Nakao¹, Genki Ono¹, Pankaj Attri¹, Daisuke Yamasita¹, Kunihiro Kamataki¹, Naho Itagaki¹, Kazunori Koga¹, Masaharu Shiratani¹

E-mail: *koga@ed.kyushu-u.ac.jp

化石燃料に依存しない肥料生産方法の開発は喫緊の課題である。国連食糧農業機関（FAO）の予測によると、2050 年までに世界人口は 91 億人に達し、増大する食料需要に対応するためには 2005 年から 2050 年の間に食料生産量を約 70%増加させる必要がある[1]。作物の収量増加の一般的な方法としては肥料の施用が挙げられる。現在、窒素肥料の主成分であるアンモニアは主にハーバー・ボッシュ（H-B）法によって合成されている。H-B 法は世界のエネルギー消費量の 1~2%を占め、推定 5 億トンの CO₂を排出しており、これは世界の総 CO₂排出量の約 1%に相当する[2,3]。そこで本研究では、低環境負荷な窒素固定法の開発を目的とし、圃場レベルで複数耕作期間にてプラズマ活性腐葉土が植物の表現型に与える影響を解析した。圃場は沖縄県八重山地区とし、植物種はサトウキビを使用した。各条件につき 3 列に施肥を行い、外部からの影響を最小限にするため中央の列を解析対象とした。第一耕作期では、2021 年 10 月から 2022 年 6 月にかけて施肥を行い、2021 年 12 月から 2023 年 3 月にかけて地上部草丈を測定した。その結果、図 1 に示すように、植え付け後約 150 日までは有意な生育差は認められなかったが、栽培が進むにつれてプラズマ照射の効果が顕著になる。2023 年 3 月（519 日後）には、プラズマ活性腐植土施用群（Plasma）のサトウキビ地上部草丈は 2742±221 mm であるのに対し、非照射腐植土群（Control）は 2527±251 mm であり（ p 値 = 0.008）、Plasma 群は Control 群と比較して 8.5%の増加を示す。これらの結果は、プラズマ照射によって生産された窒素固定腐植土がサトウキビの生育を促進することを示唆している。さらに、同図に示すように、第 2 耕作期においても同様の生育促進効果がみられる。よって、以上の結果は、プラズマ活性腐葉土の圃場への投与が、持続可能な農業における有効な植物生育促進を複数の耕作期間において再現することを示す。

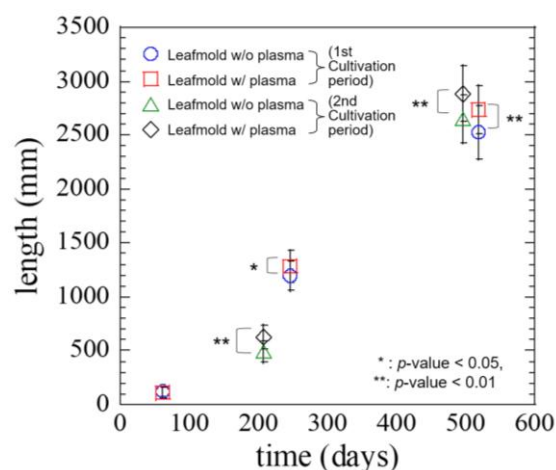


Fig. 1. Time-dependent length analysis of sugarcane cultivated with plasma-activated leaf mold for two cultivation periods.

謝辞: 本研究は、JSPS 科研費（課題番号 JP24H02246、JP24H02250）、日・リトアニア学術交流共同研究プログラム（JPJSBP120244201）、JST COI-NEXT（JPMJPF2302）、PARKS（JPMJSF2317）、プラズマバイオコンソーシアム（課題番号 01221905、01222004）、および名古屋大学低温プラズマ科学研究センター、公益財団法人 池谷科学技術振興財団の支援を受けて実施された。

References: [1] FAO. 2024. World Food and Agriculture – Statistical Yearbook 2024. Rome., [2] R. R. Schrock Proc. Natl. Acad. Sci. 103, 17087 (2006)., [3] S. Woods et al., IEA Bioenergy Task 38 (2004).

8 Plasma Electronics | Poster presentation : 8.4 Plasma life sciences

[9p-P10-1~10] 8.4 Plasma life sciences

[9p-P10-1]

Effect of atmospheric-pressure glow plasma treatment on enzymatic hydrolysis of crystalline cellulose

○Shoto Nakashima¹, Motoyuki Shimizu¹, Masashi Kato¹, Masafumi Ito¹ (1.Meijo Univ.)

[9p-P10-2]

Bactericidal effects of oxygen-radical-activated lactate Ringer's solutions on Escherichia coli

○(M1)Souya Gotou¹, Hiroshi Hashizume², Hiromasa Tanaka², Masaru Hori², Masafumi Ito¹ (1.Meijo Univ., 2.Nagoya Univ.)

[9p-P10-3]

Bactericidal effect of sodium copper chlorophyllin solution irradiated with oxygen radicals

○(M2)Koki Fukui¹, Hiromasa Tanaka², Kenji Ishikawa², Masaru Hori², Masafumi Ito¹ (1.Meijo Univ., 2.Nagoya Univ.)

[9p-P10-4]

Long-lived bactericidal substances in oxygen-radical-activated indole solutions

○(M1)Kenta Shimizu¹, Daiji Kitagawa¹, Hiromasa Tanaka², Kenji Ishikawa², Masaru Hori², Masafumi Ito¹ (1.Meijo Univ., 2.Nagoya Univ.)

[9p-P10-5]

Structural analysis of human-derived cell membrane upon plasma exposure

○(M2)Ryunosuke Tsuji¹, Shinya Kumagai¹ (1.Meijo Univ.)

[9p-P10-6]

Numerical Analysis of the Electrical Effects of Cold Atmospheric Pressure Plasma Irradiation on Cells

○(M1)Naoya Kasai¹, Takuya Ishihara¹, Ippei Yagi², Kousuke Tachibana³, Satoshi Uchida², Akinori Oda¹ (1.Chiba Tech., 2.TMU, 3.Oita Univ.)

[9p-P10-7]

Degradation Characteristics of Biofilms and Inactivation Mechanism of Bacterial Spores in Biofilm Using Oxygen-Water Mixed Plasma

○(M2)Daiki Fujimoto¹, Kirara Yamanaka¹, Yoshihito Yagyu¹, Nobuya Hayashi^{1,2}, Shunta Kimura³ (1.Kyushu Univ., 2.Kyushu Univ. i-SPES, 3.JAXA)

[9p-P10-8]

Recovery of UV-damaged immune cells by exposure to atmospheric oxygen plasma

○Hinako Yonesu¹, Daiki Takeshita¹, Nobuya Hayashi¹, Reona Aijima², Yoshio Yamashita² (1.Kyushu Univ., 2.Saga Univ.)

[9p-P10-9]

Effects of Cold Atmospheric Plasma on Spheroid-Cultured HSC-3 Cancer Cells

○(M1)Eikichi Morita¹, Yoshihito Yagyu¹, Nobuya Hayashi¹ (1.Kyushu Univ.)

[9p-P10-10]

Induction of Differentiation in NKT-like cells by Atmospheric Pressure Oxygen Plasma Irradiation

○Daiki Takeshita¹, Yoshihito Yagyu¹, Nobuya Hayashi¹, Reona Aijima², Yoshio Yamashita²
(1.Kyushu Univ., 2.Saga Univ.)

結晶セルロースの酵素加水分解における大気圧グロープラズマ処理の影響

Effect of atmospheric-pressure glow plasma treatment on enzymatic hydrolysis of crystalline cellulose

名城大¹, ○(M2)中島生人¹, 志水元亨¹, 加藤雅士¹, 伊藤昌文¹

Meijo Univ.¹, ○Shoto Nakashima¹, Motoyuki Shimizu¹, Masashi Kato¹, Masafumi Ito¹

E-mail: 243427023@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。リグノセルロース系バイオマスを利用したバイオエタノールが注目されている。しかし、生産過程における前処理の主流な方法は酸・アルカリを用いた手法であり、耐酸・耐アルカリ装置を必要とし、中和工程を含む廃液処理などの環境負荷が高いことから、その代替手法が求められる。[1,2]そこで我々は前処理法の環境負荷低減を目指し、大気圧グロープラズマ(AAGD)に着目した。本研究では、プラズマの照射対象として結晶セルロース (MCC) を使用した。結晶セルロースに対して、大気圧グロープラズマを照射し、酵素加水分解を行うことで還元糖生成量により、分解効率を評価した。

2. 実験方法

1%の結晶セルロース 5ml をビーカー上でスターラーを用いて加熱・攪拌しながら、大気圧グロープラズマを照射した。照射時の条件は電極距離 8.5 mm、ピーク電圧 2.5 kV、入力電力 30 W とし、20 分間照射を行った。その後、照射後の上清を含むものと上清を取り除いた 2 条件でセルラーゼを用いて酵素加水分解を 48 時間行い、0, 6, 24, 48 h でサンプルを回収する。回収サンプルは DNS 法及び TLC により還元糖生成量の評価を行った。

3. 実験結果

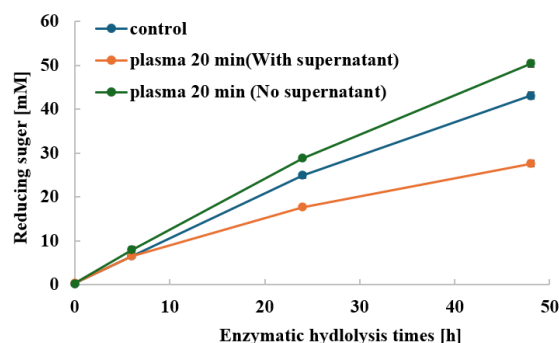


Fig.1 Quantitative results of reducing sugar production by DNS method (control and plasma-treated cellulose)

Fig.1 にプラズマ処理を行った結晶性セルロースの酵素加水分解による還元糖生成量分析結果を示す。縦軸は還元糖濃度(mM)で横軸は酵素加水分解時間(min)である。control と比較すると照射後の上清を含んだ状態の場合では、還元糖生成の大幅な抑制が確認された。これはプラズマ照射により酵素反応の阻害物質が出たと考えられる。一方で、上清を除去したものでは還元糖生成量の増加を確認することができた。このことから、プラズマ処理によって β -1,4-グリコシド結合が開裂し、還元末端が増加することで、酵素の反応を促進されたことが示唆される。

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. Zhang, et al., Biotechnol Biofuels 11, 178(2018).
- [2] Y. kim, et al., Enzyme and Microbial Technology 48 (2011).

酸素ラジカル活性化乳酸リングル液の大腸菌に対する殺菌効果

Bactericidal effects of oxygen-radical-activated lactate Ringer's solutions on *Escherichia coli*

名城大学¹, 名古屋大学^{2, ○}(M1) 後藤颯哉¹, 橋爪博司², 田中宏昌², 堀勝², 伊藤昌文¹

Meijo Univ.¹, Nagoya Univ.^{2, °}Souya Gotou¹, Hiroshi Hashizume², Hiromasa Tanaka²,

Masaru Hori², Masafumi Ito¹

E-mail: 253427008@ccmailg.meijo-u.ac.jp

1. 導入

プラズマ技術が発展し、大気圧下で低温なプラズマを生成できるようになり、プラズマを生体組織や液体へ直接作用させることが可能となった。これにより、農業や医療分野へのプラズマ応用研究が盛んに行われている。近年では、プラズマ処理された乳酸リングル液が、がん細胞に対して選択的な不活性化を誘導し、その選択性には乳酸リングル液中の乳酸ナトリウムが重要であることが報告され^[1]、注目を集めている。本研究では、酸素ラジカルを照射した乳酸リングル液と乳酸ナトリウムの大腸菌に対する殺菌効果について調査及び比較した。

2. 実験手順

本研究では濃度0.2%に調製した乳酸リングル液3 mL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., Japan)を用いて、電気的に中性な酸素ラジカルを選択的に照射した。照射時間は0, 1, 3, 5, 7, 10 分、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 O₂: 0.03 slm, Ar: 4.97 slmとした。^[2] 照射後、大腸菌を DI 水に懸濁して 1.0×10^8 [CFU/mL] となるように調製した懸濁液0.3 mLとラジカル活性化乳酸リングル液2.7 mLを混ぜ 1.0×10^7 [CFU/mL] の大腸菌懸濁液とした。これを照射時間分静置させた後、大腸菌の濃度が 1.0×10^6 から 1.0×10^2 [CFU/mL] まで10倍ずつ適宜希釈し、寒天培地(Difco™, BD Biosciences, San Jose, CA, USA)上に塗布した。これを37℃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。また、0.2%の乳酸リングル液に含有されている乳酸ナトリウムと同じ濃度の乳酸ナトリウム水溶液に対しても同様の操作を行った。

3. 実験結果及び考察

濃度0.2%の乳酸リングル液に酸素ラジカ

ル照射を0, 1, 3, 5, 7, 10 分行ったところ、照射時間が長くなるほど大腸菌生菌数が減少し、照射時間5分で滅菌基準まで減少することが確認された。(Fig.1) それに対し、乳酸ナトリウムは照射時間によらず生菌数が変化しないことが確認された。これらの結果から酸素ラジカルを照射された乳酸リングル液の殺菌効果は乳酸ナトリウム単体の効果によるものではないことが示唆された。

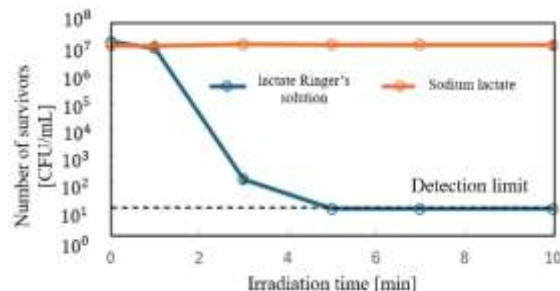


Fig.1 Irradiation time dependence of the bactericidal effect of radical-activated lactate Ringer's solution and sodium lactate

4. まとめ

乳酸リングル液に酸素ラジカル照射すると照射時間が長くなるほど生菌数は減少することが確認された。また、その殺菌効果は乳酸リングル液中の乳酸ナトリウム単体によるものではないことが判明した。今後は殺菌因子の特定及び殺菌メカニズム解明に向けた検証を行う予定である。

5. 謝辞

この研究の一部は、JSPS 科研費 19H05462、22H01213、および 24H02254 の支援により行われた。

参考文献

- [1] H. Tanaka, et.al, Science and Applications of Plasma-Activated Solutions Current Trends and Future Directions, Plasma Medicine, 14 67-76 PMED-55159 (2024).
- [2] S. Iseki, et al., Appl. Phys. Express 4 (11), 116201 (2011).

酸素ラジカル照射銅クロロフィリンナトリウム溶液の殺菌効果

Bactericidal effect of sodium copper chlorophyllin solution

irradiated with oxygen radicals

名城大学¹, 名古屋大学² ○(M2) 福井 公輝¹, 田中 宏昌², 石川 健治², 堀 勝², 伊藤 昌文¹

Meijo Univ.¹, Nagoya Univ.², ○Koki Fukui¹, Hiromasa Tanaka², Kenji Ishikawa², Masaru Hori²,

Masafumi Ito¹

E-mail: 243427031@ccmailg.meijo-u.ac.jp

1. 導入

近年、非平衡大気圧プラズマを用いた農業や医療分野への応用が大きな注目を集めており、農業分野において残留毒性のない殺菌技術の研究が進められている。

我々の研究室では、アミノ酸の一種である L-トリプトファン(L-Trp)に酸素ラジカルが照射されることによって環構造が変化し、殺菌効果を持つことが報告されている。^[1]

そこで本研究では、環構造を有すると思われる有機色素を含有する液体肥料(観葉植物用液体肥料, YORKEY Co.,Ltd, Japan)に酸素ラジカル処理した溶液に殺菌効果が得られることを確認した。そこで、液体肥料に含まれる可能性のある環構造を持つ色素である銅クロロフィリンナトリウム(Cu-Chl-Na)に酸素ラジカルを照射して殺菌効果を検証した。

2. 実験手順

Cu-Chl-Na を 200mM リン酸緩衝液に溶解した溶液と液体肥料溶液の吸収スペクトルを紫外・可視・近赤外(Solid Spec 3700DUV, Shimadzu, Japan)を用いて取得し比較検討した。

また、直径 38 mm のシャーレに上記 Cu-Chl-Na リン酸緩衝溶液を 3 mL 入れ、非平衡大気圧ラジカル発生装置(Tough Plasma FPA10, FUJI Corp., Japan)を用いて、電気的に中性な酸素ラジカルを選択的に照射した。照射時間は 10 min、照射距離は 10 mm、ガスの流量は供給される酸素原子密度が最大となる O₂: 0.03 slm, Ar: 4.97 slm とした。^[2] 照射後、大腸菌を DI 水に懸濁して 1.0×10^8 [CFU/mL] となるように調製した懸濁液と 0.3 mL と酸素ラジカル活性化 Cu-Chl-Na 溶液 2.7 mL を混ぜ 1.0×10^7 [CFU/mL] の大腸菌懸濁液とした。これを 24 h 振盪培養した後、大腸菌の濃度を 1.0×10^6 から 1.0×10^2 [CFU/mL] まで 10 倍ずつ適宜希釈し、寒天

培地(Difco™, BD Biosciences, San Jose, CA, USA)上に塗布した。これを 37℃ で 24 h 培養した後、コロニーカウント法を用いて生菌数を測定した。

3. 結果と考察

紫外・可視・近赤外分光光度計で計測した液体肥料と Cu-Chl-Na の吸光度を示す。液体肥料の 400 nm 付近の吸収ピークは 415 nm、Cu-Chl-Na の吸収ピークは 404 nm であり、類似の構造があることが示唆された。

また、液体肥料に酸素ラジカル処照射した溶液では 6 桁の大腸菌殺菌効果が得られ、25 μM の Cu-Chl-Na 溶液に酸素ラジカルを照射したところ、1 桁程度の大腸菌殺菌効果が確認された。

今後は Cu-Chl-Na の濃度依存性、照射時間依存性を検証し、殺菌特性を比較検討する。

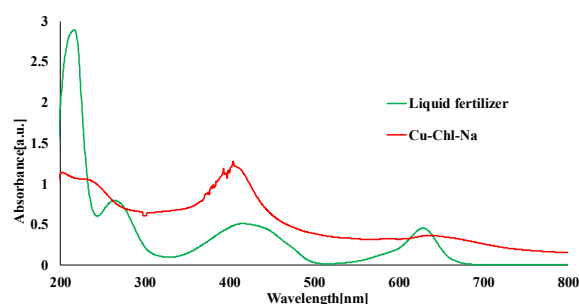


Fig.1 Absorbances of liquid fertilizer and Cu-Chl-Na solution

4. 謝辞

この研究の一部は、JSPS 科研費 19H05462、22H01213、および 24H02254 の支援により行われた。

参考文献

- [1] N. Iwata et al. Environmental Technology & Innovation, 33, 103496 (2023).
- [2] S. Iseki, et al., Appl. Phys. Express 4 (11), 116201 (2011).

酸素ラジカル活性化インドール溶液中の長寿命殺菌物質 Long-lived bactericidal substances in oxygen-radical-activated indole solutions

名城大¹, 名古屋大², [○]清水 健太¹, 北川 大慈¹,

田中 宏昌², 石川 健治², 堀 勝², 伊藤 昌文¹

Meijo Univ.¹, Nagoya Univ.², [○]Kenta Shimizu¹, Daiji Kitagawa¹,

Hiromasa Tanaka², Kenji Ishikawa², Masaru Hori², Masafumi Ito¹

e-mail:253427013@ccmailg.meijo-u.ac.jp

1. はじめに

農業分野においてプラズマを用いた殺菌技術が注目を集めている。トリプトファン(Trp)へ酸素ラジカルを照射した処理液には、高効率な殺菌効果があることが報告された。^[1] Trp は水耕栽培で使用される液体肥料の成分となり得ることから、農業分野への応用が期待されている。

そこで本研究では、Trp の殺菌メカニズムの解明を目的として、Trp の内部構造であるインドール(Indole)の殺菌効果を調査した。

2. 実験方法

本研究では pH 6.3 に調整された 200 [mM] のリン酸緩衝液(PB)に Indole 含有させた溶液を用いた。0, 0.1, 0.5, 1 [mM] の Indole を含有した溶液 3.0 [mL] に対して、非平衡大気圧ラジカル源(Tough Plasma FPA10, FUJI Corp., Japan)を用いて、酸素ラジカルを含む電氣的に中性な粒子のみを 5 分間選択的に照射した。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 O₂ : 0.03 [slm], Ar : 4.97 [slm] とした。^[2]

照射終了後、処理液 2.7 [mL] と 30 秒後に大腸菌懸濁液 0.3 [mL] (1×10⁸ [CFU/mL]) を混合し、24 ~ 120 時間振とう培養器で浸漬させた。振とう培養終了後、上記混合液を適宜希釈(10¹ ~ 10⁵ 倍)し、寒天培地(Nutrient Ager : NA)へ塗布し、37 [°C] で約 20 時間培養し、コロニーカウント法を用いて大腸菌の生菌数を評価した。

3. 実験結果

酸素ラジカルを 5 分間照射した 0, 0.1, 0.5, 1 [mM] Indole 溶液を、振とう培養器で長時間浸漬した結果、長寿命な殺菌物質が生成されているという結果が得られた。(Fig.1) Indole を含まない PB 溶液 (0 [mM] Indole) への酸素ラジカル照射では 120 時間経過しても殺菌効果は見られなかった。一方で、Indole 溶液の濃度が濃くなるにつれて殺菌効果が強力になることが確認され、1 [mM] Indole 溶液では 48 時間で検出限界以下まで大腸菌が殺菌されることが確認された。

これらの結果より、Indole に酸素ラジカルを照射することによって長寿命な殺菌物質が生成されることが示唆された。

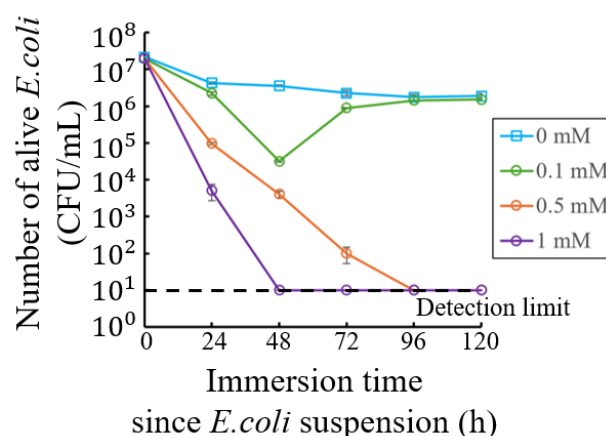


Fig.1. Bactericidal effects of immersion time in oxygen-radical-activated indole solutions.

4. まとめ

Indole 溶液に酸素ラジカルを 5 分間照射し 24 ~ 120 時間振とう培養器にて浸漬することで大腸菌に作用する長寿命な殺菌物質が生成されていることが確認された。今後は Indole と Trp の殺菌効果の違いについて質量電荷比についての調査を行うために LC/MS 分析装置を用いてメカニズムの解明を目指す。

謝辞

この研究の一部は JSPS 科研費 JP19H05462, JP22H01213 及び JP24H02254 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] S. Iseki et al., Appl. Phys. Express 4 (11), 116201 (2011).

プラズマを照射したヒト由来細胞の表面構造解析

Structural analysis of human-derived cell membrane upon plasma exposure

名城大理工[○](M2)辻 隆之介, 熊谷 慎也

Meijo Univ.,[○]Ryunosuke Tsuji, 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る。この手法は、高効率かつ低侵襲な遺伝子導入技術として期待されているが、その導入機構については未だ十分に解明されていない[1]。物質が細胞内に導入されるためには細胞膜を透過する必要があることから、我々はプラズマ照射による細胞膜の構造変化に着目して研究を進めている。本研究では、遺伝子導入に適しているとされるヒト胎児腎由来細胞株 HEK293 を用いて実験を行った。その結果、プラズマ照射時間の増加に伴い、物質導入効率が上昇する傾向が確認されている[2]。本報告では、この結果を踏まえ、プラズマ照射によって生じる細胞膜表面構造の変化について解析を行ったので、その内容を報告する。

【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、流動性の低い液体無秩序(Ld)相に大別される。膜脂質の相状態は、蛍光色素 LipiORDER (Funakoshi)を用いることで可視化できる。この色素を細胞膜に取り込ませた後に励起光(波長: 405 nm)を照射すると Lo 相では緑色(波長: 500-550 nm), Ld 相では赤色(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、これによって取得した画像に対して、[赤色蛍光強度]/[緑色蛍光強度]の比を蛍光強度比として算出し、膜脂質の相状態を評価した。HEK293 を培養後、液体培地を除去し、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 (Fig.1 (a))。プラズマ照射後に LipiORDER を添加し、蛍光観察によって蛍光強度比(R/G)を測定して、プラズマ照射時間との相関を解析した。

さらに、プラズマ照射後の細胞を凍結乾燥により脱水処理し、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて細胞表面の微細構造を観察した。

【結果および考察】 HEK293 細胞に対し、最大 120 秒間のプラズマ照射を行って、蛍光強度比(R/G)の変化を評価した。蛍光強度比(R/G)の変化にはばらつきもあり、有意な変化は観察されなかった。一方、SEM 観察においては、プラズマを照射した細胞膜表面に特徴的な微細構造が観察され (Fig.2 (d)), プラズマの照射時間を長くするにつれて、その微細構造の数が増えた。これまでの実験では、プラズマ照射時間の増加に伴い物質導入効率が上昇する傾向が示されていることから、今回観察された微細構造は、プラズマを用いた細胞内への物質導入促進のメカニズムに関係している可能性が示唆される。

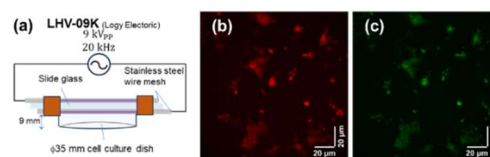


Fig.1 (a) Planar dielectric barrier discharge (DBD) plasma generator is used for exposure of cells. (b) Red and (c) Green fluorescence images of cells (pseudo-colored).

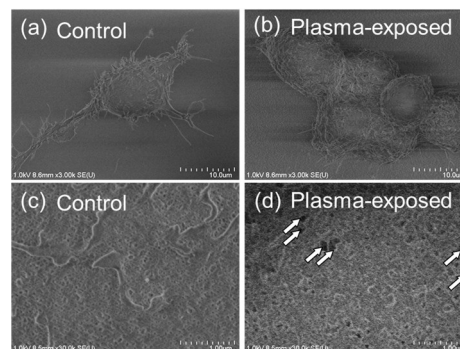


Fig. 2 SEM images of cell surfaces of (a, c) control and (b, d) plasma-exposed samples (60 s). Scale bars are 10 μm and 1 μm for (a,b) and (c,d), respectively.

【謝辞】 本研究は、高橋産業経済研究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を受けて実施した。

【参考文献】

- [1] M.Jinno et al., Jpn. J. Appl. Phys. **60** (2021) 030502.
- [2] 辻ら, 2025 年第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 14a-P03-5 (2025).

低温大気圧プラズマ照射が細胞に与える電気的影響の数値解析

Numerical Analysis of the Electrical Effects of

Cold Atmospheric Pressure Plasma Irradiation on Cells

千葉工業大学¹, 東京都立大学², 大分大学³

○(M1)笠井 直弥¹, (D)石原 卓也¹, 八木 一平², 立花 孝介³, 内田 諭², 小田 昭紀¹

Chiba Tech¹, Tokyo Metropolitan Univ.², Oita Univ.³

°N. Kasai¹, T. Ishihara¹, I. Yagi², K. Tachibana³, S. Uchida², A. Oda¹

E-mail: s19a4040ks@s.chibakoudai.jp

1. はじめに

プラズマ医療は、ガン治療や創傷治療、遺伝子導入など、低温大気圧プラズマを利用した先端的な応用分野であり、精力的に研究開発が行われている⁽¹⁾。これら応用の更なる技術開発を進めるためには、低温大気圧プラズマが生体細胞に与える様々な影響を正確に把握する必要がある。その中でも、本プラズマ照射が生体細胞に及ぼす電気的影響はマイクロな測定が困難であり未解明な状況である。

これまで本研究グループでは、低温大気圧プラズマが生体細胞に与える電気的影響を解明することを目的として、低温大気圧プラズマと細胞を含んだ照射層を同時に計算可能なモデルを構築し、印加電圧振幅と駆動周波数が細胞生存率に及ぼす影響に関して報告してきた⁽²⁾。

本報告では、低温大気圧プラズマからの放電電流が照射層(細胞)の各所に時間空間的に及ぼす影響について解析したので、その結果について報告する。

2. 計算モデルと解析手法

Fig.1 に、本研究での計算モデル図を示す。本モデルは低温大気圧 He プラズマモデルと細胞を含んだ照射層の等価回路モデルの連成モデルである。前者は、プラズマ中における粒子(電子、イオン、中性粒子)の挙動を流体とみなし、局所電界近似に基づく空間一次元流体モデルである。後者は、Kido らの等価回路解析⁽³⁾を参考に、緩衝液、細胞(L929)、培養プレートで構成される電気の等価回路モデルである。放電条件として、電圧振幅 7.5 kV、駆動周波数 20 kHz と設定した。

3. 計算結果および考察

Fig.2 に、プラズマ照射の中心($r = 0$ mm)から 0.2 mm, 0.8 mm, 1.4 mm, 2.0 mm の位置における細胞を径方向に流れる電流波形をそれぞれ実線で示す。ここで、本図の点線は、プラズマを抵抗 0 の導体とした場合に流れる電流波形である。本図から、細胞には半周期に一

度の頻度で数 μA オーダーの電流が瞬時的(1 ns)に流れている。これは、コンデンサとして考慮した細胞膜が高調波成分を通しやすくさせるためである。その他結果の詳細は、講演当日に報告する。

4. 謝辞

本研究は科学研究費補助金(24K00873, 代表: 内田諭)の助成を受けたものである。ここに謝意を表する。

文 献

- (1) M. Laroussi *et al.*, “Plasma Medicine (Cambridge University Press)” (2013)
- (2) 中島ら, 第 72 回応物春季学術講演会, 14a-P03-3 (2025)
- (3) Y. Kido *et al.*, *PLOS ONE*, Vol. 16, No. 1, e0245654 (21pp) (2021)

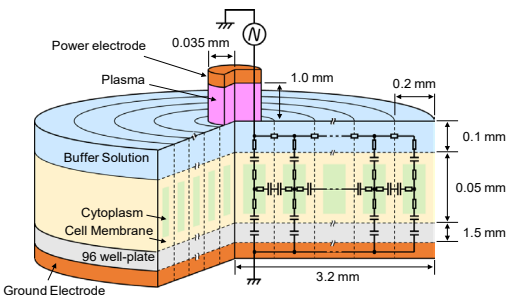


Fig. 1 A schematic diagram of simulation model of cold atmospheric pressure plasma irradiation on cell.

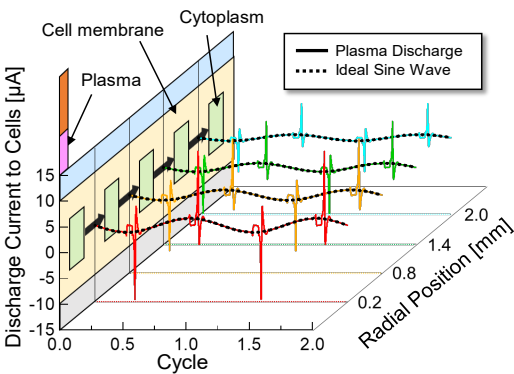


Fig. 2 Spatiotemporal distribution of the radial current flowing into the cell.

酸素・水混合プラズマによる バイオフィーム分解特性及び内包菌の不活化特性

Degradation Characteristics of Biofilms and Inactivation Mechanism of Bacterial Spores in Biofilm Using Oxygen-Water Mixed 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, 柳生 義人¹,

林 信哉^{1,2}, 木村 駿太³

Kyushu Univ.¹, Kyushu Univ. i-SPEs², JAXA³ ○Daiki Fujimoto¹, Kirara Yamanaka¹, Yoshihito Yagyu¹,
Nobuya Hayashi^{1,2}, Shunta Kimura³

e-mail: fujimoto.daiki.538@s.kyushu-u.ac.jp

1. 研究背景および研究目的

近年, 国際宇宙ステーションでは, 火星をはじめとする有人での宇宙探査計画が本格化している¹⁾. 長期探査では, 乗組員の健康維持が不可欠である一方で, 宇宙船のような閉鎖空間では, 微小重力と湿度によりあらゆる場所で細菌が増殖し, バイオフィームの形成が促進される. バイオフィームは代謝物に覆われた細菌の集合体であり, 薬剤耐性を有するため, 医療器具に残存し感染症を引き起こす原因となる. 特に, 長期探査では医療器具の再利用が想定されるため, バイオフィームに対する宇宙環境に適した滅菌技術の開発が急務である. 本研究では, 酸素と水を原料にし, 低圧高周波酸素・水混合プラズマで生成される活性種を用いた, バイオフィームの分解特性及び内包菌の不活化特性を明らかにすることを目的とした.

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 160 mm, 長さ 400 mm, 内容積約 8 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高周波電極を設置し, 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. チャンバー内には, 酸素ガスと水を導入し圧力を調整した.

バイオフィームに内包する菌株は *Geobacillus stearothermophilus* を採用した. 滅菌サンプルは, 初期菌数が 1.3×10^5 cells となるよう調整した懸濁液と 3%アルギン酸ナトリウム水溶液の混合液を, ステンレス板に滴下後に乾燥させることで模擬的なバイオフィームを作製した. このサンプルをプラズマ生成電極から 70 mm の位置に設置し, 高周波電力 50 W でプラズマ照射を行った. チャンバー内の圧力は, ケミカルインジケータにより活性種生成量が最大となる酸素と水の分圧条件を調査し, 酸素の分圧 45 Pa, 水の分圧 135 Pa が最大となった. バイオフィーム分解評価には, 照射後サンプルの IR スペクトル測定及び, クリスタルバイオレット (CV) で染色したサンプルを 70%アルコールで抽出した溶解液の吸光度測定を行った. 内包菌不活化評価には, コロニーカウント法により生菌数を測定した.

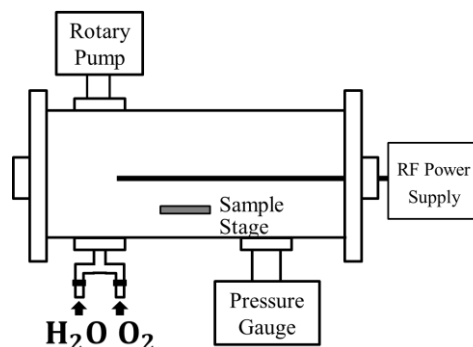


図1 高周波プラズマ発生装置の概略

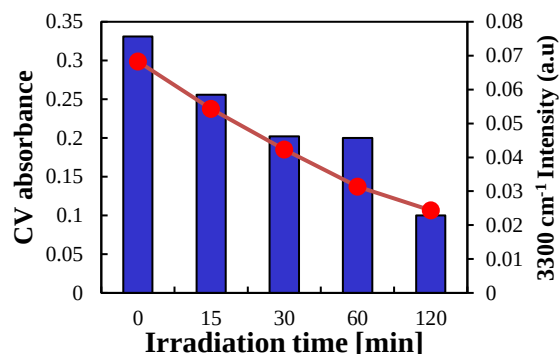


図2 バイオフィーム量および 3300cm⁻¹での IR スペクトルの変化と照射時間依存性

3. 実験結果及び考察

図2に, CV 染色による吸光度および 3300cm⁻¹での IR スペクトルの照射時間依存性を示す. バイオフィームは混合プラズマの照射時間の増加に伴い, 段階的に減少した. また, CV 染色後のバイオフィームは退色傾向を示し, 膜の分解や断片化が確認された. FTIR において, バイオフィーム中の OH/NH 伸縮振動に対応する 3300cm⁻¹のピーク強度が減少しており, 構造の分解が進行していることが示唆された. 以上より, 活性酸素種によるエッチングや酸素イオンによるスパッタリングが進行し, 膜と基材との接着性が低下し膜の剥離が促進されたと考えられる. 内包菌の不活化特性については講演にて発表予定である.

参考文献

1) Pagnini F, et al, Human behavior and performance in deep space exploration, npj Microgravity, 9-27,2023

大気圧酸素プラズマ照射による紫外線障害免疫細胞の回復

Recovery of UV-damaged immune cells by exposure to atmospheric oxygen plasma

¹九大総理工, ²佐賀大医 [○]米須 日向子(M1)¹, 竹下 大貴¹, 林 信哉¹, 合島 怜央奈², 山下 佳雄²

Kyushu Univ.¹, Saga Univ.² [○]Hinako Yonesu¹, Daiki Takeshita¹, Nobuya Hayashi¹,
Reona Aijima², Yoshio Yamashita²

e-mail: hayashi.nobuya.056@m.kyushu-u.ac.jp

1. 研究背景および研究目的

宇宙環境では、無重力や宇宙放射線といった地上とは異なる要因が人体に影響を与え、特に免疫系の機能低下やウイルスの再活性化が問題視されている。DNA 損傷による細胞増殖能の低下により体内の免疫細胞数が減少することが一因とされており、免疫細胞の修復が必要である。先行研究では、免疫細胞に大気圧酸素プラズマを照射することで、免疫細胞の細胞増殖及び機能活性化が誘導できることが明らかになっている¹⁾。本研究では、宇宙放射線により損傷を受けた免疫細胞に対して大気圧酸素プラズマを照射し、細胞の増殖能および機能（サイトカイン産生、貪食能）の回復が促進されるかを検討するため、紫外線でダメージを与えた免疫細胞の機能をプラズマにより回復可能であることを示すことを目的とする。本手法を通じて、将来的な宇宙滞在において懸念される免疫機能の低下に対する新たな対策として、生体機能制御技術の応用可能性を探ることを目指す。

2. 実験装置及び実験方法

本研究で用いたトーチ型DBDプラズマ源は、長さ 100 mm、外径 4 mm、内径 3 mm のセラミック管内に高圧電極としてステンレスメッシュを挿入し、外側に接地電極として銅テープを巻いたものである。この装置に酸素ガスを 0.4 slm で流入させ、交流高電圧を印加しプラズマを生成した。また、免疫細胞としてマクロファージを用いた。初期細胞密度を 2.5×10^5 cells/ml となるように調整した細胞懸濁液を 100 μ l ずつ分注した 96 ウェルプレートを設置し、懸濁液面にプラズマを照射した。照射時間を 5-30 秒、生成されるプラズマ中の気相オゾン濃度を 50 ppm とした。トーチ先端から各 well 内の懸濁液面までの距離を 12 mm とした。照射後、24 時間培養を行い、試薬で細胞数を計測した。

紫外線照射実験では、まず 15 W の UV ランプを用いて細胞から 30 cm の距離で 20 秒間紫外線を照射し、初期的な細胞損傷を誘導した。続いて、プラズマ照射実験では、前述の DBD トーチプラズマを細胞に照射した。照射後、細胞の回復度を評価するため、細胞数を指標とす

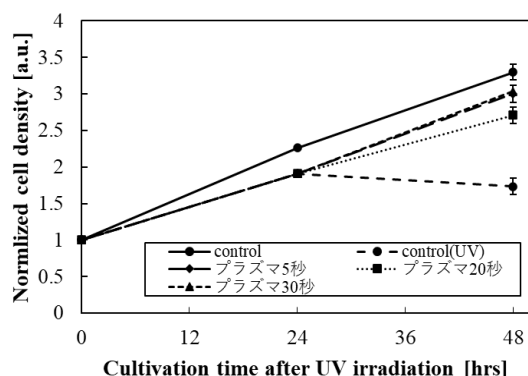


図1 マクロファージ細胞数密度の紫外線・プラズマ照射時間依存性

る CCK-8 試薬を用いて細胞数の定量を行った。

3. 実験結果及び考察

細胞播種から 24 時間後に紫外線を照射して細胞障害を誘導し、さらに 48 時間培養後に大気圧低温プラズマを照射した。各条件下における細胞数の変化を 72 時間後に評価した結果を図 1 に示す。紫外線およびプラズマのいずれも照射していない群を control とし、細胞数を規格化した。また、紫外線のみ照射しプラズマを照射していない群を control (UV) とした。その結果、プラズマ照射時間が 5、30 秒では control (UV) に対して細胞数が約 1.7 倍、20 秒では約 1.6 倍に増加した。いずれの条件においても、プラズマ照射群は control (UV) 群よりも有意に細胞数が増加した。また、20 秒照射よりも 5 秒および 30 秒照射において増殖が顕著であり、照射時間が長くなるにつれて酸化ストレスによる細胞不活化効果が強く現れることが示唆された。

以上の結果から、比較的低濃度(50 ppm)の気相オゾンかつ短時間(5 秒間)のプラズマ照射によって、紫外線で損傷を受けたマクロファージの増殖能が回復および活性化する可能性が示された。現在、紫外線損傷を受けたマクロファージにおけるプラズマ照射による細胞増殖のメカニズムの解明に加え、気相オゾン濃度、照射距離および照射時間といったパラメータの最適条件について検討を進めている。

1) N. Hayashi, S. Subaedah, R. Aijima, Y. Yamashita, *JJAP*, 59, (2020)

スフェロイド培養した HSC-3 がん細胞に低温大気圧プラズマが与える影響

Effects of Cold Atmospheric Plasma on Spheroid-Cultured HSC-3 Cancer Cells

¹九大総理工, [○]森田 瑛吉¹, 柳生 義人¹, 林 信哉¹

¹Kyushu Univ., [○]Eikichi Morita^(M1)¹, Yoshihito Yagyu¹, Nobuya Hayashi¹

e-mail: morita.eikichi.569@s.kyushu-u.ac.jp

1. 研究背景および研究目的

がん治療においては、より選択的かつ低侵襲な治療法の開発が求められている。中でも、低温大気圧プラズマ (Cold Atmospheric Plasma: CAPs) は、低温環境下で多様な活性酸素種 (ROS) および活性窒素種 (RNS) を生成できる特性から、新たながん治療法として注目されており、近年、CAPs によるがん治療の有効性が多くの研究によって示されている^{[1][2]}。

しかしながら、これまで多くの研究で採用されてきた二次元単層培養モデルでは、細胞間相互作用や栄養・酸素の濃度勾配、低酸素環境といった腫瘍微小環境の複雑な構造や条件を十分に再現できず、CAPs の正確な作用機序や治療効果の正確な評価には限界がある^[3]。

本研究では腫瘍微小環境の特徴を模倣可能な三次元スフェロイドモデルを用いて、HSC-3 ヒト口腔がん細胞に CAPs を照射し、その影響を評価することを目的とする。

2. 実験装置及び実験方法

本研究で用いたトーチ型 DBD プラズマ源は、セラミック管内に高压電極としてステンレスメッシュを挿入し外側に接地電極として銅テープを巻いたものである。この装置に酸素ガスを 0.6 slm で流入させ、交流高電圧を印加することで大気圧プラズマを生成した。

スフェロイドの作製には三次元培養用の Prime Surface 96U プレート (住友ベークライト社製) を使用した。ヒト口腔がん細胞株 HSC-3 の細胞数密度が 4.5×10^5 [Cells/ml] となるように調整し、Figure.1 に示すように 96U プレートに 100 μ l ずつ播種した。前培養を 24 時間行い、スフェロイドの直径が 300 μ m に達したことを確認した後、懸濁液表面に大気圧プラズマのアフターグローを照射した。

照射時間は 1~10 分間、プラズマ中の気相オゾン濃度は約 300 ppm とした。プラズマ照射から 24 時間後、スフェロイドを 0.05% Trypsin-EDTA により解離し、トリパンブルー染色法を用いて生細胞数を測定した。

3. 実験結果及び考察

Figure.2 に、プラズマ照射時間に対する三次元培養 HSC-3 細胞の生存率の変化を示す。スフェロイド培養した HSC-3 細胞の生存率は、

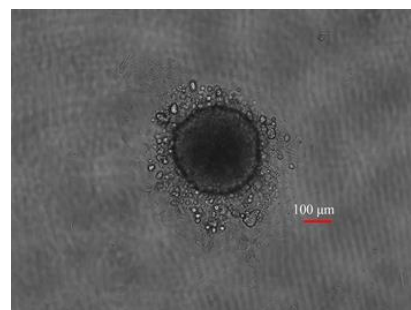


Fig.1 Constructed HSC-3 Spheroid in 96U plate

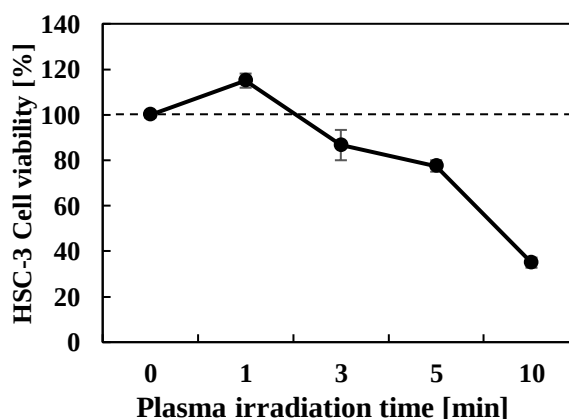


Fig.2 Effects of Cold Atmospheric Plasma on Spheroid-Cultured HSC-3 Cancer Cells

照射時間 3 分を超えた段階から時間依存的に減少する傾向を示し、10 分照射時には生存率が約 30%にまで低下した。

一方で、照射時間が短い条件では生存率が一時的に増加する傾向も観察された。これはプラズマ照射によりスフェロイド表層の細胞が選択的に死滅し、内部細胞への酸素や栄養素の供給が改善されたことで、一部の細胞活性が亢進した可能性が考えられる。

現在、プラズマ照射によって誘導される生細胞率の減少メカニズムおよび細胞死の種類 (アポトーシスまたはネクローシス) について詳細な解析を行っている。

参考文献

- [1] Y. Wang et al. Redox Biology, 69, 1-19 (2024)
- [2] G. Friedman et al. Plasma Process. Polym., 5, 503-533(2008)
- [3] C. Hirt, J. A. Papadimitropoulos, R. Hallmann et al., Bioengineering, 2, 94-112 (2015)

大気圧酸素プラズマ照射による NKT 様細胞の分化誘導と再現性の検証

Induction of Differentiation in NKT-like cells by Atmospheric Pressure Oxygen Plasma Irradiation

¹九大総理工, ²佐賀大医, [○]竹下 大貴¹, 柳生 義人¹, 林 信哉¹, 合島 怜央奈², 山下 佳雄²

¹Kyushu Univ., ²Saga Univ., [○]Daiki Takeshita¹, Yoshihito Yagyu¹, Nobuya Hayashi¹,
Reona Aijima², Yoshio Yamashita²

e-mail: takeshita.daiki.814@s.kyushu-u.ac.jp

1. 研究背景および研究目的

NKT 細胞は、脂質抗原の提示を受けて数時間以内に活性化し、サイトカインを大量放出することで免疫応答の初動を制御する免疫細胞である。末端分化した NKT 細胞は、機能的特徴により主に NKT1, NKT2 に分類される。NKT1 は IFN- γ の迅速な産生を通じて、腫瘍免疫を促進し、NKT2 は IL-4 を産生し免疫応答を抑制的に制御する。NKT1/NKT2 バランスは、がん免疫を含む免疫応答の方向性を決定づける重要な要素である。

近年、NKT 細胞の分化は T 細胞受容体 (TCR) シグナルのアビディティに依存して決定されることが明らかとなっており、TCR への刺激の強度によって NKT1 または NKT2 への分化が選択的に誘導されることが示されている。

一方で、酸素プラズマ中に含まれる活性酸素種が TCR 複合体への酸化修飾を介してシグナル伝達を変調することが報告されており、T 細胞の活性制御法として注目されている。特に ROS は反応性が極めて高く、寿命が短いため、NKT 細胞に対する精密な細胞活性制御の実現が期待される。

これまでに、NKT 様細胞株 EL-4 に対するプラズマ照射により NKT1 細胞数 (T-bet 発現) および IFN- γ 産生の選択的な増加が確認されている。本研究では、EL-4 と同じくマウス胸腺リンパ腫由来であり、T-bet および GATA3 の発現が確認されている T 細胞株 BW5147 を用いた。異なる T 細胞株に対してもプラズマによる細胞内転写因子の変動が生じるかを検証し、T 細胞を標的としたプラズマ照射の応用可能性を検討することを目的とする。

2. 実験装置及び実験方法

本研究で用いたトーチ型 DBD プラズマ源は、セラミック管内に高圧電極としてステンレスメッシュを挿入し外側に接地電極として銅テープを巻いたものである。この装置に酸素ガスを流入させ交流高電圧を印加しプラズマを生成した。

EL-4 細胞および BW5147 細胞を懸濁した培養液を 96 ウェルプレートに各 100 μ L ずつ分注し、懸濁液表面にトーチプラズマアフターグローを照射した。プラズマ照射の指標を CT 値 (気相オゾン濃度 $\times$ 照射時間) とし、CT 値 16 でプラズマ照射を行った。

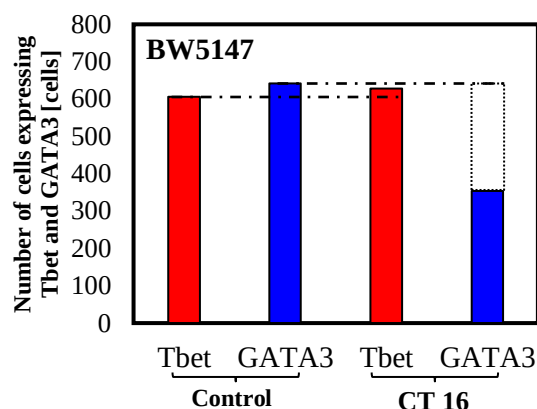


Fig.1 The number of cells expressing T-bet and GATA3 after O₂ plasma irradiation.

3. 実験結果及び考察

Figure 1 に、CT 値 16 で酸素プラズマを照射後、24 時間培養したサンプルについて、フローサイトメトリー法により T-bet および GATA3 の発現細胞数を解析した結果を示す。T-bet および GATA3 は、それぞれ NKT1 および NKT2 に特異的に発現する細胞内転写因子であり、本解析では両者を蛍光標識抗体により検出することで、T-bet 発現細胞数と GATA3 発現細胞数の比率 (T-bet/GATA3 比) を評価した。

結果から、T-bet 発現細胞数と GATA3 発現細胞数の比 (T-bet/GATA3 比) は、control 群で 0.95 であったのに対し、酸素プラズマ照射群では 1.78 と上昇していた。この結果は、プラズマ照射により細胞内の T-bet 発現が促進された一方で、GATA3 発現が抑制された可能性を示唆する。先行して報告した EL-4 細胞に対するプラズマ照射実験でも細胞内の T-bet 発現細胞数の増加が観察されている。

現在は、RT-PCR 法により TCR シグナル下流の転写因子やシグナル伝達分子の発現変動を解析することで、プラズマ照射により細胞内の T-bet 発現が選択的に誘導される、詳細な反応メカニズムを調査している。

参考文献

1) Herr *et al.*, *Sci. Adv.*, 10, eadj2802 (2024)

8 Plasma Electronics | Poster presentation : 8.5 Plasma phenomena, emerging area of plasmas and their new applications

[9p-P11-1~8] 8.5 Plasma phenomena, emerging area of plasmas and their new applications

[9p-P11-1]

A study on the effect of bubbling and liquid thickness on the liquid processing efficiency using a microplasma contactor

○Shusuke Oka¹, Kazuaki Shimpō¹, Jun-Seok Oh¹, Tatsuru Shirafuji¹ (1.Osaka Metropol. Univ.)

[9p-P11-2]

Droplet processing by a microplasma contactor operated with a high dV/dt voltage waveform

○(M1)Takeomi Sawa¹, Kazuaki Shimpō¹, Shusuke Oka¹, Hayato Masuda¹, Yusei Sakiyama², Motoko Takaoka³, Jun-Seok Oh^{1,2}, Tatsuru Shirafuji^{1,2} (1.Osaka Metropol Univ., 2.Osaka City Univ., 3.Kobe Coll.)

[9p-P11-3]

Voltage-polarity dependence of propagation characteristics of atmospheric-pressure surface-launched Ar plasma bullets

○(M1)Mizuki Yoshimoto¹, Koji Kuroda¹, Jun-Seok Oh¹, Tatsuru Shirafuji¹ (1.Osaka Metropol. Univ.)

[9p-P11-4]

Comparison of hydrophilic treatment of continuous porous dielectrics using surface-launched plasmas in subatmospheric-pressure Ar and atmospheric-pressure He

○(M1)Masaya Yamamoto¹, Tatsuru Shirafuji¹, Jun-Seok Oh¹ (1.Osaka Metropol. univ.)

[9p-P11-5]

Luminol chemiluminescence induced by OH radicals produced by laser flash photolysis

○(M2)Reo Kikuchi¹, Yoshinobu Inagaki¹, Kouichi Sasaki¹, Naoki Shirai¹ (1.Hokkaidou Univ.)

[9p-P11-6]

Creation of method for selective CO generation from air using plasma-ionic liquid

○Hibiki Otobe¹, Pankaj Attri¹, Sukma Wahyu Fitriani¹, Takamasa Okumura¹, Kunihiro Kamataki¹, Daisuke Yamashita¹, Naho Itagaki¹, Kazunori Koga¹, Masaharu Shiratani¹ (1.Kyushu Univ.)

[9p-P11-7]

Study on CO₂ reduction by DBD irradiation to THF-CO₂ hydrate

○(M2)Yuto Kuge¹, Shinobu Mukasa¹, Soma Kasakura¹, Shinfuku Nomura¹ (1.Ehime Univ.)

[9p-P11-8]

Basic research on elemental analysis of volcanic ash by CO₂-Laser Induced Breakdown Spectroscopy (CO₂-LIBS)

○Takumi Uemaru¹, Souta Imanishi¹, Kazuyoshi Kurihara¹ (1.Univ. of Fukui)

マイクロプラズマコンタクタによる液体処理効率 の気泡発生有無と液厚依存性に関する研究

A study on the effect of bubbling and liquid thickness

on the liquid processing efficiency using a microplasma contactor

大阪公立大, [○](M1)岡 秀亮, (M2) 新歩 和明, 呉 準席, 白藤 立

Osaka Metropol. Univ., [○](M1) Shusuke Oka, (M2) Kazuaki Shimpo, Jun-Seok Oh, Tatsuru Shirafuji

E-mail: sr25841c@st.omu.ac.jp

液体と接するプラズマである気液界面プラズマは盛んに研究が行われており、水中の難分解性有機物を分解する水処理、アルギン酸やフコイダンといった天然物由来高分子の低分子量化に活用できることが報告されている[1][2].

これまで我々は 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) で低分子量化等のプラズマを用いた液体処理を行ってきた. 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, というものである. 孔への液体侵入を防ぐために, 穴あき電極の下部側にアルゴンガスを流し, 下部側からの気体の圧力によって上部側からの液体流入を防止する構造となっている.

Fig. 1 の方式で, 濃度 5.8 mg/mL のメチレンブルー水溶液を, バブリングありとバブリングなしの条件で 30 秒間処理し, メチレンブルーの処理量と液厚依存性を調査した結果を Fig. 2 に示す. 同図より, ある液厚で処理量が飽和することがわかる. また, バブリングありの条件の方がメチレンブルー処理量が多くなっていることが確認できる. 発表では, 単位消費電力当たりの処理量であるエネルギー効率も含めて液体処理効率と処理される絶対量に関する議論をする.

謝辞: 本研究の一部は, 科研費 (23K25863, 24K21542), および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実施された.

[1] 安岡康一: 応用物理, 79 巻, pp. 633-637 (2010).

[2] 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).

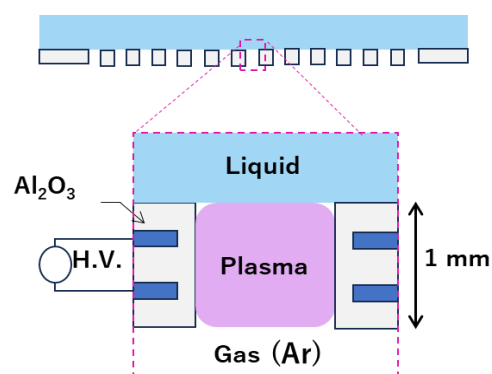


Fig. 1 Cross section of a microplasma contactor.

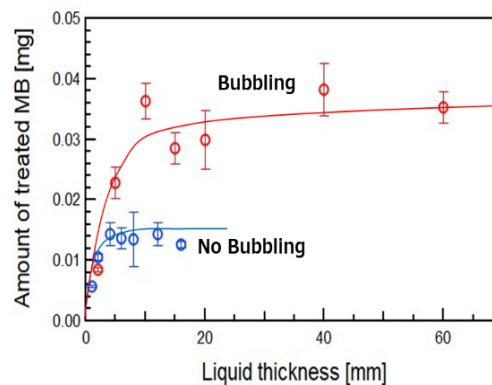


Fig. 2 The relationship between the amount of treated MB and the liquid thickness under conditions bubbling and no bubbling.

高 dV/dt の電圧波形で駆動した マイクロプラズマコンタクタによる液滴処理

Droplet processing by a microplasma contactor operated with a high dV/dt voltage waveform

大阪公大工¹, 大阪市大工², 神戸女学院大³, [○](M1)澤 毅臣¹, (M2)新歩 和明¹,
(M1)岡 秀亮¹, (B4)増田 隼¹, (B4)崎山 優斉², 高岡 素子³, 呉 準席^{1,2}, 白藤 立^{1,2}

Osaka Metropol Univ.¹, Osaka City Univ.², Kobe Coll.³

[○](M1) Takeomi Sawa¹, (M2) Kazuaki Shimpō¹, (M1) Shusuke Oka¹, (B4) Hayato Masuda¹,
(B4) Yusei Sakiyama², Motoko Takaoka³, Jun-Seok Oh^{1,2}, Tatsuru Shirafuji^{1,2}

E-mail: sr25799d@st.omu.ac.jp

近年、液中・液界面プラズマを用いた水中有機物の分解や水浄化などの液体処理に関する研究が多く行われてきた[1]。現在、プラズマを用いた液体処理技術の実用化には、高効率化と大容量化が必要となっている。プラズマ弾丸の研究では、 dV/dt を高くすることで弾丸の発光強度が強くなることが報告されている[2]。そのため、 dV/dt を高くするとプラズマ液体処理においても高効率化が期待できると考えている。本研究では、プラズマ液体処理の高効率化を目指し、Fig.1 のマイクロプラズマコンタクタ方式による液滴処理効率の dV/dt 依存性について調査した。この方式は、プラズマ液体処理で重要なラジカルの液体への効率的な供給のために、①ラジカルの損失を抑制するために液体とプラズマを限りなく接近させる、②ラジカルの作用しない範囲を可能な限りなくするために S/V 比 (V:液体の体積, S:液界面の面積) を大きくする、というコンセプトで作製したものである。今回は、孔への液体侵入を簡易的に防ぐ方法として PTFE パンチングシートを積層し、その上に液滴を乗せて原理実証を行った。

dV/dt が $36 \text{ kV}/\mu\text{s}$ の Si 電源と $356 \text{ kV}/\mu\text{s}$ の SiC 電源を用いて、メチレンブルー(以下 MB)をプラズマ処理した結果を Fig.2 に示す。高 dV/dt 化しても MB 分解のエネルギー効率ほとんど変化しなかった。このことは、高 dV/dt 化が必ずしも高効率化をもたらすわけではないことを意味し、 dV/dt の最適化が必要であることを示唆している。発表では、差圧を用いて電極の上にそのまま液体を乗せた方式での高 dV/dt 化の影響についても報告する。

謝辞：本研究の一部は、科研費 (23K25863, 24K21542)、および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実施された。

[1]安岡康一：電気学会誌 Vol. 131, pp. 72-75 (2011)。

[2]松本侑他：第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22p-A309-7 (2023)。

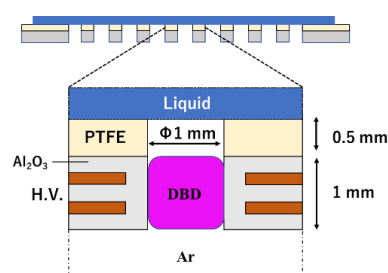


Fig. 1 Cross section of a microplasma contactor using a PTFE perforated sheet.

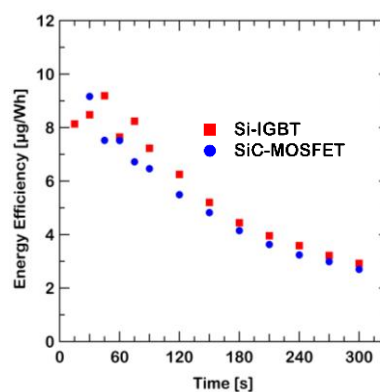


Fig. 2 Decomposition energy efficiency of 5.92 mg/mL MB plasma treated by different power (Si-IGBT, SiC-MOSFET).

大気圧表面発射型 Ar プラズマ弾丸伝播特性の電圧極性依存性

Voltage-polarity dependence of propagation characteristics of atmospheric-pressure surface-launched Ar plasma bullets

大阪公立大, °(M1) 好本 瑞生, (M2) 黒田 幸司, 吳 準席, 白藤 立

Osaka Metropolitan Univ. °Mizuki Yoshimoto, Koji Kuroda, Jun-Seok Oh and Tatsuru Shirafuji

E-mail: sr25847e@st.omu.ac.jp

高温に耐性のない材料を処理することができる低温プラズマの中でも、大規模な減圧装置を必要としない大気圧低温プラズマは、様々な用途での応用が期待されている。大気圧低温プラズマの生成方式として現在広く用いられている大気圧プラズマジェットは、「プラズマ弾丸」と呼ばれる局所的な電離領域の伝播によって形成されることが知られている[1]。我々は従来の方式とは異なる新たな大気圧低温プラズマの生成方式として、電極の表面からプラズマ弾丸を発射させる「表面発射型プラズマ弾丸」を見出した。この方式は、プラズマ弾丸の大容量化につながる可能性があり、その基礎特性を理解すべく研究を進めている。

過去の研究により、放電ガスとしてアルゴンを用いた表面発射型プラズマ弾丸の弾丸伝播現象が確認されている[2]。今回はプラズマ弾丸を生成する際の入力パルス電圧波形の正パルスと負パルスが弾丸伝播特性に与える影響を調査した。Fig. 1 に実験装置の概念図を示す。プラズマ弾丸の撮影には ICCD カメラを用いた。一例として、正パルス立ち上がり時の弾丸伝播特性の正パルス電圧依存性を Fig. 2 に示す。正パルス電圧が大きい方が、そのときに射出されるプラズマ弾丸の発光強度と伝播速度が大きくなる。この結果は弾丸発射時の外部パラメータだけで説明可能な簡単な例であるが、それだけでは説明できない結果も得られている。発表ではそれらも含めて報告し、その原因について議論する。

謝辞：本研究の一部は、科研費（23K25863, 24K21542）、および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実施された。

[1] M. Teschke et al.: IEEE. trans. Plasma Sci. 33, 310 (2005).

[2] 数森祥悟他: 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 18p-A32-14 (2024).

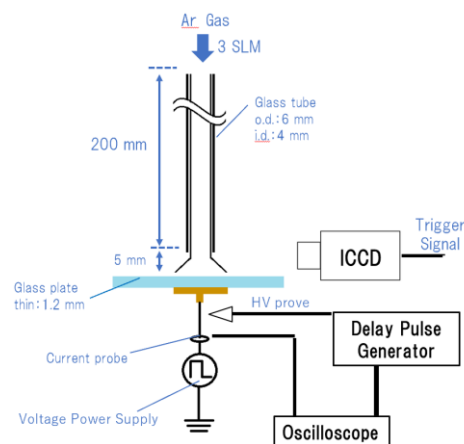


Fig.1: Schematic illustration of experimental apparatus.

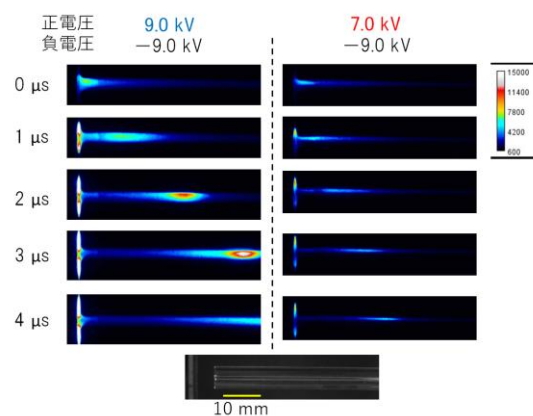


Fig.2: Plasma bullet propagation.

準大気圧アルゴン中と大気圧ヘリウム中の表面発射型プラズマを用いた 連続多孔質誘電体の親水化処理の比較

Comparison of hydrophilic treatment of continuous porous dielectrics using
surface-launched plasmas in subatmospheric-pressure Ar
and atmospheric-pressure He

大阪公立大工 ○(M1)山本 雅也, 呉 準席, 白藤 立

Osaka Metropolitan Univ. ○Masaya Yamamoto¹, Jun-Seok Oh² and Tatsuru Shirafuji²

E-mail: sr25845i@st.omu.ac.jp

大気圧下の誘電体板の片面にヘリウムガスを照射し、反対側の面に高電圧パルス電圧を印加すると、ヘリウムガスを照射した面から鉛直方向に発射・伝播する表面発射型プラズマ弾丸 (SLPB) が観測される。APPJ としても知られる従来のプラズマ弾丸の伝播経路は、ジェットノズルから放出された細いヘリウムガス流束内に限定されるため、細長い大気圧プラズマしか生成できない。一方、SLPB は電極形状などの工夫により、空間的に広がった比較的大容量の大気圧プラズマが生成される。

これまでの研究により我々は、単純な APPJ 照射では不可能な連続多孔質誘電体の内部親水化処理が、SLPB では可能となることを示した[1]。次に、より安価なアルゴンガスを用いた処理を試みたが、放電形態がリーダー放電状になるという問題点が生じた。この問題点は、放電空間を準大気圧 (約 20 kPa) にすることで改善された[2]。今回は、この準大気圧アルゴンガスを用いた場合の親水化処理能力を系統的に調査し、そのランニングコストを、ヘリウムガスを用いた場合と比較した結果について報告する。

Figure 1 (a), (b) は、それぞれ準大気圧アルゴンガスと大気圧ヘリウムガスを用いた際の透水速度の電圧依存性を、異なる厚みの多孔質誘電体について調べた結果である。低電圧で準大気圧アルゴンプラズマを用いた場合には、十分な透水速度が得られないが、印加電圧を高くすることで改善されることがわかる。講演では、消費電力と処理に用いたガスの費用などを考慮したランニングコストの比較についても報告する。

謝辞：本研究は、科研費 (23K25863, 24K21542)、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/ICPLANTS2021, 08pB08O (2021).
[2] 川西元輝, 数森祥悟, 山本雅也, 呉準席, 白藤立, 第 85 回秋応用物理学会秋季学術講演会, 16p-P03-1 (2024).

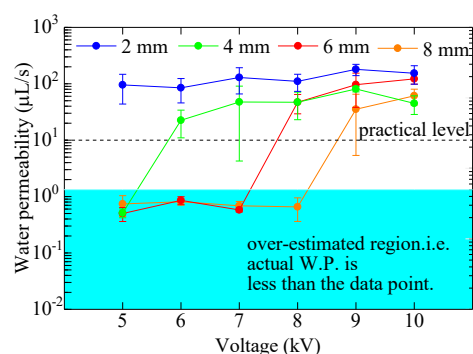


Fig. 1 Voltage dependence of water permeability under argon plasma treatment.

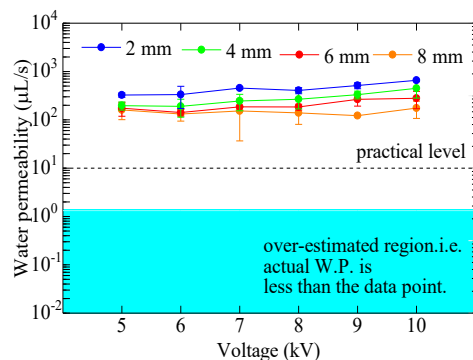


Fig. 2 Voltage dependence of water permeability under helium plasma treatment.

H₂O₂ のレーザーフラッシュフォトリシスにより生成された
OH ラジカルが誘起するルミノール化学発光

Luminol chemiluminescence induced by OH radicals produced by laser flash photolysis of H₂O₂

北大工 〇(M2)菊地 嶺王, 稻垣 慶修、佐々木 浩一, 白井 直機

Hokkaido Univ., ^oR. Kikuchi, Y. Inagaki, K. Sasaki and N. Shirai

E-mail: kikuchi.reo.f9@elms.hokudai.ac.jp

【はじめに】

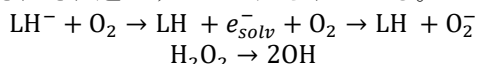
プラズマ・液体相互作用において重要な OH ラジカルの液相における方法として、テレフタル酸を利用した化学プローブ法が一般的である。我々はこれまでに、液相における OH のリアルタイムでの密度分布計測法としてルミノール化学発光に着目し、気相部の OH 密度との時空間的相関について調査してきた^[1]。しかしながら、先行するレーザーフラッシュフォトリシスの研究から、O₂によってルミノールが発光する可能性も示唆されている。この問題を解決するため、我々はレーザーフラッシュフォトリシス法を用いて、OH および O₂ の密度を独立に制御する方法を開発した。本講演では、この方法の初期的な成果について報告する。

【実験方法】

実験装置図を図1に示す。過酸化水素 H_2O_2 、ルミノール、および NaOH ($10\mu\text{M}$) の混合液を石英製のフローセル ($3\times 3\times 8\text{cm}$) に流し、Nd:YAG レーザーの4倍高調波 (266nm) を照射した。レーザー光に対して 90° の方向に焦点距離 11cm のレンズを置き、レーザー照射部からの発光を光ファイバーを用いて ICCD カメラ付き分光器に導き、 $350\text{-}650\text{nm}$ 帯の発光スペクトルを観察した。

【実験結果と考察】

図2に、過酸化水素およびルミノールの濃度を変えた2種類の溶液の発光スペクトル、および、濃度1mMのルミノール溶液にプラズマを照射したときのルミノールの化学発光スペクトルを示した。溶液の濃度は、①ではルミノール0.001mM、 H_2O_2 100mM、②ではルミノール1mM、 H_2O_2 10mMとした。溶液中で電離したルミノールアニオン(LH^-)および過酸化水素は、紫外光によって以下のように電離および解離をそれぞれ起こすことが知られている。^[2-4]



これらの電離および解離の量子効率から推定される O_2 および OH 密度を表 1 に示した。ルミノール濃度および過酸化水素の濃度を変えることにより、 O_2 および OH 密度が独立に制御できることが分かる。また、図 2 から、フラッシュフォトリシスによって OH および O_2 が生成された溶液中においてプラズマ照射時と同様の発光スペクトルの化学ルミネッセンスが

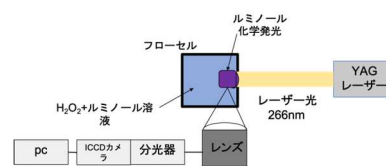


図1 H₂O₂のフラッシュフォトリシスによるルミノールの化学
発光を測定するための実験装置

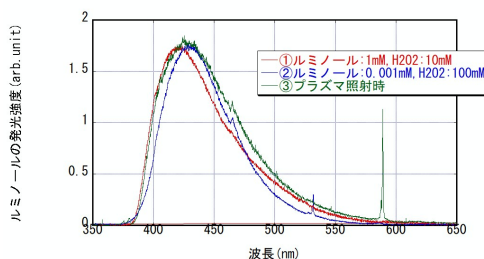


図2 H₂O₂のフラッシュフォトリシスによるルミノールの化学発光およびルミノール溶液にプラズマを照射した場合の化学発光のスペクトル

表1 フラッシュフォトリシスの実験条件において推定される O₂-濃度および OH 密度。波長 266nm におけるルミノールおよび H₂O₂ の吸収係数、および、電離・解離の量子効率に基づいて推定した。

	$[\text{O}_2^-]$ (M)	$[\text{OH}^-]$ (M)
①	1.8×10^{-6}	7.0×10^{-5}
②	2.2×10^{-8}	1.4×10^{-4}

観察された。講演においては、OH および O_2 密度をそれぞれ変化させたときの化学発光強度について報告する。

参考文献

- [1] N. Shirai et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 52, 39LT02 (2019)
- [2] Buxton et al., J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol 17, No. 2 (1988)
- [3] S. Goldstein et al., Environ. Sci. Technol. Vol. 41, No. 21 (2007)
- [4] G. Merenvi et al., J. Bio and Chem Vol 5 53-56 (1990)

イオン液体と低温プラズマを用いた空気由来 CO 生成法の創成

Creation of method for selective CO generation from air using plasma-ionic liquid

九州大学¹ ○(M1)乙部 響¹, Pankaj Attri¹, Sukma Wahyu Fitriani¹, 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, Sukma Wahyu Fitriani¹, Takamasa Okumura¹,

Kunihiro Kamataki¹, Daisuke Yamashita¹, Naho Itagaki¹, Kazunori Koga¹, Masaharu Shiratani¹

E-mail: koga@ed.kyushu-u.ac.jp

温室効果ガス排出量削減は、人類が解決すべき重要課題のひとつである。課題解決のためには、CO₂の回収や貯蔵、変換技術の発展と統合が鍵となる。プラズマを用いた CO₂分解に関する研究は、50%以上の高濃度 CO₂ 条件での検討が進んでいる[1]。しかし、実際の応用では、空気中の CO₂ を対象とするため数%以下の低濃度での回収、分解が求められる。

本研究では、プラズマ照射前に CO₂を捕捉し、その場で処理して一酸化炭素 (CO) に変換する技術の開発をめざしている[2]。実験では、イオン液体である 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([Bmim]Cl)

により CO₂を捕捉した。[Bmim]C は低揮発性で、プラズマ照射により分解しづらい安定性をもつ。CO₂分子をイオン液体によって低濃度 CO₂(空気; 0.1 %以下)から捕捉し、24 時間貯蔵後に、非熱平衡プラズマを照射した。図 1 はイオン液体による CO₂ 捕捉後、プラズマ照射した際の CO 生成量の IL 濃度依存を示す。IL の有無によって、CO の生成量は約 1.7 倍となる。また、CO 低濃度 CO₂ を用いた場合でも、純 CO₂ と同等の CO 生成が可能である。これは、イオン液体を用いた CO₂の回収と変換を統合した初の試みである[2]。これらの結果は、イオン液体が常圧・室温での CO₂の回収、貯蔵、変換に有望な手段であり、選択的な反応性種の生成にも応用可能であることを示唆する。

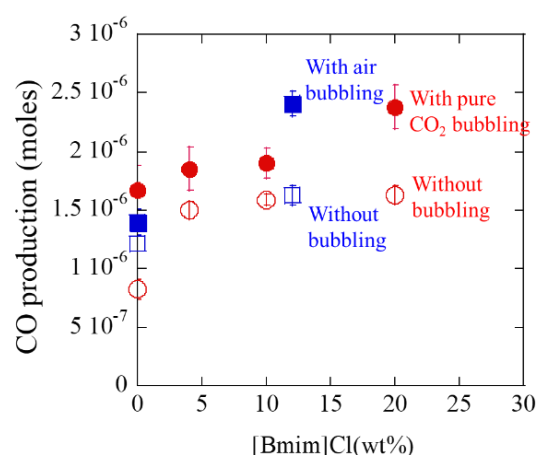


図 1. プラズマ照射による CO 生成量のイオン液体濃度依存 (青色プロット: 低濃度 CO₂ 赤色プロット: 高濃度 CO₂)

謝辞: 本研究は、JSPS 科研費 (課題番号 JP24H02246, JP24H02250)、日・リトアニア学術交流共同研究プログラム (JPJSBP120244201)、JST COI-NEXT (JPMJPF2302)、PARKS (JPMJSF2317)、プラズマバイオコンソーシアム (課題番号 01221905, 01222004)、および名古屋大学低温プラズマ科学研究センター、公益財団法人 池谷科学技術振興財団の支援を受けて実施された。

References

- [1] D. Ray and Ch. Subrahmanyam, RCS Advances 6 (2016)
- [2] SW Fitriani, et al., Plasma Chem. Plasma Process. 44, 2153.

THF-CO₂ ハイドレートへの DBD 照射による CO₂ 還元に関する研究

Study on CO₂ reduction by DBD irradiation to THF-CO₂ hydrate

愛媛大工¹ ◯(M2)久家 裕人¹, 向笠 忍¹, (M1)重倉 颯真¹, 野村 信福¹

Ehime Univ.¹, °Yuto Kuge¹, Shinobu Mukasa¹, Soma Kasakura¹, Shinfuku Nomura¹

E-mail: mukasa.shinobu.me@ehime-u.ac.jp

CO₂ 排出削減方法として Carbon dioxide Capture and Storage (CCS) がある。CCS では CO₂ 回収後、地下深くの地層に貯留させることが想定されており、貯留時に CO₂ をハイドレート化する方法が提案されている。また、貯留以外に CO₂ を還元して再利用することも可能である。ハイドレートは、水分子が水素結合によって規則的に形成したゲージとよばれる籠状構造の内部に、他種の分子が原則 1 個入り込んだものである。我々はハイドレートの規則的な結晶構造と高い分子密度を利用して、液中や気中とは異なる特異な化学反応場が得られるのではないかと考えた。その際、非平衡プラズマを形成する誘電体バリア放電 (DBD) はエネルギーの熱変換が少ないため、低温で安定するハイドレートを維持しながら化学反応を起こすのに好都合となる。我々は、CO₂ ハイドレートに DBD を照射したときの CO₂ の還元に関する調査を行った。CO₂ 単独のハイドレートに比べて形成条件が緩和される THF-CO₂ ハイドレートを用いた。CO₂ の還元物質としてギ酸 (HCOOH) に着目し、DBD の照射条件に対するギ酸の生成量を調査した。また、ギ酸への還元触媒としてスズ粉末を加えて DBD 照射実験を行った。

水と THF を物質量比 17:1 で混合した液体をステンレス製耐圧容器に投入し、密封した容器内に CO₂ を注入して 0.5 MPa に保ち、約 24 時間冷却・攪拌しながら THF-CO₂ ハイドレートの形成を行った。ハイドレートの THF と CO₂ との物質量比は 1:0.35~0.59 (理論上は 1:2) となった。ハイドレート 2.0 g をガラス容器に投入し、容器上部から銅棒電極を挿入し、容器外側底部に銅板の接地電極を敷いて容器内で DBD を発生させた。出力電圧は正負交互に現れるパルス波で、振幅 1.6 kV、周波数 1.5~18 kHz とした。放電を安定させるために容器内にアルゴンを 0.2 L/min 流し、DBD 照射中にハイドレートの融解を防ぐためにドライアイスを入れたメタノールに容器を浸して冷却した。DBD 照射時の容器からの排出ガスを GC で分析したところ CO₂ や CO₂ 由来の生成ガスは検出されなかった。DBD 照射後のハイドレートを室温で融解させ、GCMS で分析した。

試料からギ酸が検出された。一方、照射前に CO₂ を放出させたハイドレートの融解液に DBD を照射したときにはギ酸は検出されなかったため、ギ酸は CO₂ 由来である。DBD 照射条件とギ酸生成量の関係を明らかにするため、照射時間と周波数を変化させて実験を行った。周波数を 12 kHz とし、照射時間を変化させたときのギ酸生成量は照射時間の増加にともないギ酸の生成量は増加した。また、照射時間を 5 min とし、周波数を変化させたときのギ酸の生成量も周波数の増加にともないほぼ線形的に増加した。ギ酸の生成量は最大で 0.56 mg となった。次に、CO₂ の還元触媒としてスズ粉末 (約 200mesh) をハイドレートに加えた。0.2 g 加えたときに生成量は最大となり、加えていないときに比べて 2.4 倍増加した。

炭酸ガスレーザー誘起ブレイクダウン分光による火山灰元素分析の基礎研究

Basic research on elemental analysis of volcanic ash by CO₂-Laser Induced Breakdown Spectroscopy (CO₂-LIBS)

福井大学 °上丸 拓己, 今西 颯汰, 栗原 一嘉

Univ. of Fukui. °Uemaru Takumi, Souta Imanishi, Kazuyoshi Kurihara

E-mail : kuri@u-fukui.ac.jp

三辻¹⁾は「新しい土器の考古学」において, Ca, K, Rb, Sr の 4 元素の発光強度やその割合を調べることで土器の産地特定を行うことが出来ると述べている. 前回²⁾, 減圧下³⁾の磁場閉じ込め⁴⁾で測定を行い, 得られたデータを Si I (251.43nm)強度で規格化することで, 土器の産地特定に重要な 4 元素(Ca, K, Rb, Sr)の定量分析に必要な解析方法を見出したことを報告した. 今回は, その方法を用いて火山灰の定量測定を行なった結果について報告する.

図 1 に実験装置の概略図を示す. 光源はパルス CO₂ レーザー(波長 10.6μm, パルス幅 200ns, エネルギー3J)を使用し, 繰り返し 5Hz で試料に照射した. 測定条件は, 遅延時間 5μs, ゲート幅 100μs, 積算数 30 回とした. 試料はインドネシア火山灰のサンプル番号 B21, B24 を用いた.

図 2 は試料ホルダーの概略図であり, 試料下に直径 20mm, 高さ 10mm の円柱状ネオジウム磁石(表面磁束密度約 450mT)を設置し, 試料を入れたのち鉄粉を加えた. 試料を覆うメッシュとして常磁性体である Ni メッシュを用いた. また, 真空ポンプを用いてチャンバー内を減圧(6.0×10⁻⁴Pa)してレーザーを照射し測定した.

図 3, 4 は各試料のデータを Si I (251.43nm)強度で規格し, 標準試料 JG-1 の値で規格化したものである. K-Ca プロット(図 3)では, ばらつきはあるが, 各火山灰で異なる場所にまとまってプロットが見られた. Rb-Sr プロット(図 4)では, 一つの火山灰でもプロットにばらつきがあり, 火山灰ごとの特徴はあまり見られなかった. 今回の実験では鉄粉を加えており, Rb と Fe のラインが近いいため, 鉄粉が Rb の発光に影響し正確な測定ができなかったと考えられる. 今後, Ca, K, Rb, Sr の他に火山灰の特定に有効な元素を調べていく必要がある.

- 1) 三辻利一, 「新しい土器の考古学」(2013) 同成社.
- 2) 栗原一嘉, 三屋力規「CO₂-LIBS による土器産地特定に向けた粘土元素分析」2025 年 3 月 16 日、第 72 回応用物理学会春季学術講演会、16p-K304-1.
- 3) 酒井雄平, 「減圧下 CO₂-LIBS による粘土中元素組成比精度の向上」, 2022 年度福井大学教育学部 卒業論文, 2023 年 3 月.
- 4) 大友香奈, 「磁場・空間閉じ込め CO₂-LIBS による多元素同時分析-実験手法-」, 2021 年度福井大学教育学部卒業論文, 2022 年 3 月.

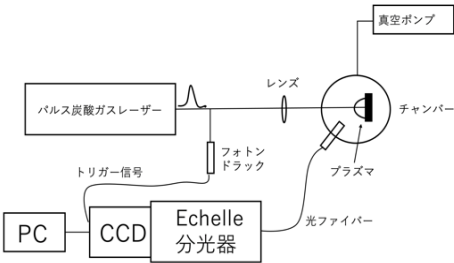


図 1 実験装置の概略図

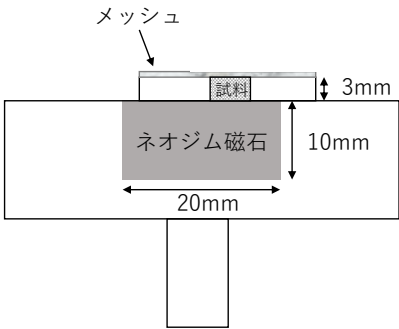


図 2 試料ホルダーの概略図

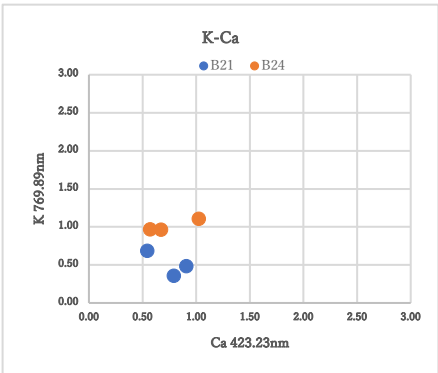


図 3 K-Ca プロット

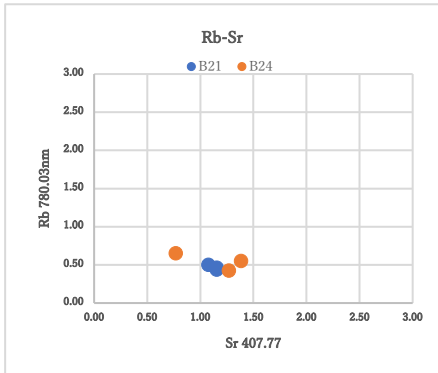


図 4 Rb-Sr プロット

8 Plasma Electronics | Oral presentation : 8.5 Plasma phenomena, emerging area of plasmas and their new applications

[10a-N324-1~11] 8.5 Plasma phenomena, emerging area of plasmas and their new applications

[10a-N324-1]

[The 58th Young Scientist Presentation Award Speech] Selective production of dialdose from glucose via solution plasma treatment

○Takaki Miyamoto¹, Eiji Minami¹, Haruo Kawamoto¹ (1.Kyoto Univ.)

[10a-N324-2]

Gasification Mechanism of Lignin Aromatic Nuclei in DBD Plasma

○Eiji Minami¹, Yuki Yamada¹, Haruo Kawamoto¹ (1.Kyoto Univ.)

[10a-N324-3]

Decomposition behavior of short-chain fatty acids in dielectric barrier discharge plasma

○Souma Akagi¹, Siddiqin Rabbani¹, Eiji Minami¹, Haruo Kawamoto¹ (1.Kyoto Univ.)

[10a-N324-4]

Influence of slag structure on Benzene-Phenol conversion using atmospheric- pressure pulsed plasma in gas-liquid slug flows

○(M2)Koshin Oda¹, Yoshinobu Inagaki¹, Koichi Sasaki¹, satoru takakusagi², Naoki Shirai¹ (1.Hokkaido Univ., 2.Catalysis Inst.)

[10a-N324-5]

Gas-Liquid Interfacial Plasma Generator using Microchannel Plate (II)

○Hiroyuki Yoshiki¹, Akihiro Enta², Tomoki Nakajima³, Takehiko Sato³ (1.Sendai College, 2.Tsuruoka College, 3.Tohoku Univ.)

[10a-N324-6]

Experimental Evaluation of Interfacial Reactive Species Transfer Using Atmospheric Pressure Plasma with High-Speed Water Column Flow

○Xiao Yuan¹, Kazuki Takeda¹, Siqi Deng¹, Kalyani Barman¹, Shota Sasaki¹, Toshiro Kaneko¹ (1.Grad. Sch. Of Eng.Tohoku Univ.)

[10a-N324-7]

Exploring plasma-driven sulfonation mechanisms in sulfuric acid solution: radical generation pathways

○SIQI DENG^{1,2}, Shota Sasaki¹, Toshiro Kaneko¹, Nozomi Takeuchi² (1.Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ., 2.Science Tokyo)

[10a-N324-8]

Voltage Dependence of Current Across Atmospheric Pressure Plasma Jet | Water interface

○Ryosuke Kubota¹, Yuko Yokoyama¹, Naoya Nishi¹, Tetsuo Sakka¹ (1.Kyoto Univ.)

[10a-N324-9]

Estimation of reduced electric field and mean electron energy in He DC glow discharge with self-organized luminous pattern formation and discussion of optical emission mechanism

○(D)Toshiaki Miyazaki¹, Koichi Sasaki¹, Naoki Shirai¹ (1.Hokkaido Univ.)

[10a-N324-10]

Splattering of Molten Iron Droplets and Compositional Changes Induced by Nitrogen-Containing Arc Plasma Irradiation

○(D)Takahide Gunji^{1,2}, Tsuyohito Ito¹, Kazuo Terashima¹, Joe Yoshikawa³, Makoto Sugimoto², Masaya Shigeta², Hitoshi Muneoka^{1,2} (1.The univ. of Tokyo, 2.Tohoku univ., 3.Industrial Technology Institute, Miyagi Prefectural Government)

[10a-N324-11]

Low-Temperature Ammonia Synthesis via Integration of Atmospheric-Pressure Plasma and In-Situ Separation

○(M2)Fumitaka Tajima¹, Norihiro Moriyama¹, Masakoto Kanezashi¹, Hiroki Nagasawa¹ (1.Hiroshima Univ.)

液中プラズマ処理によるグルコースからのジアルドースの選択的生成

Selective production of dialdose from glucose via solution plasma treatment

京大院エネ科, [○](D)宮本 天樹, 南 英治, 河本 晴雄

Kyoto Univ., [○]Takaki Miyamoto, Eiji Minami, Haruo Kawamoto

E-mail: miyamoto.takaki.62r@st.kyoto-u.ac.jp

[1] 緒言

液中プラズマプロセスでは、使用する溶媒に由来するラジカル種が溶質の分解反応に寄与することが期待される。実際、水を用いた液中プラズマ処理では、水由来 OH ラジカルが溶質の酸化分解を促進することが多数報告されている。そのため、液中プラズマは、糖蜜や一部の工業リグニンのような水溶性バイオマス資源から、有用化学物質を無触媒で生産する手法として有望である。前報では (2025 年春季講演会)、水の液中プラズマ処理によるグルコースの分解を検討し、ジアルドースであることが強く示唆される糖が選択的に生成されることを報告した。また、この糖は酒石酸やシュウ酸などの有機酸を経て、最終的に H_2 、 CO 、 CO_2 へとガス化されることも示された。本報では、この生成糖の構造決定を目的として、液体クロマトグラフィー質量分析 (LC-MS) およびプロトン核磁気共鳴 (1H -NMR) 分析を行った。

[2] 実験方法

グルコース水溶液 100mL (1g/L) 中に設けたタングステン電極間 (距離 1mm) に高圧パルスを加えて水中プラズマを発生させ、放電電力 20W で 60 分処理した。処理後の水溶液を LC-MS 分析および 1H -NMR 分析した。

[3] 結果と考察

水/アセトニトリルを移動相とした LC-MS 分析では何も検出されなかったが、移動相に酢酸アンモニウムを添加して SIM モードで測定したところ、 NH_4^+ 付加体として m/z 198 および 196 のイオンが検出された (Fig.1)。 m/z 198 はグルコース由来であり、生成糖の分子量はグルコースより 2 小さいことが示された。前報では、この生成糖を $NaBH_4$ 還元するとソルビトールが生成したことなどから、6 位水酸基がアルデヒドに酸化されたジアルドースであると示唆されていた。今回の LC-MS 結果はこの推定分子量と一致した。さらに、 1H -NMR 分析では複雑なシグナルが多数検出された (Fig.2)。Carlsson の報告によれば、このジアルドースは少なくとも 7 種のアノマー体をとるとされており、シグナルの複雑さはそれによると考えられる。以上より、水の液中プラズマ処理により、グルコースからジアルドースが比較的選択的に生成していることが確認された。従来の酸化反応ではアルデヒド止まりとなるこのような選択的酸化は困難であり、液中プラズマは興味深い特徴を有することが示された。

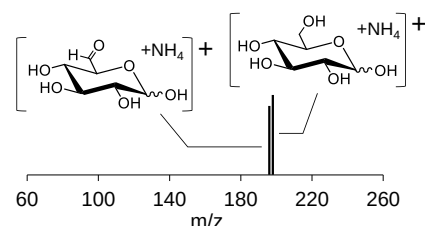
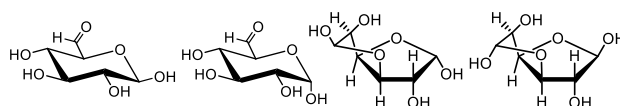
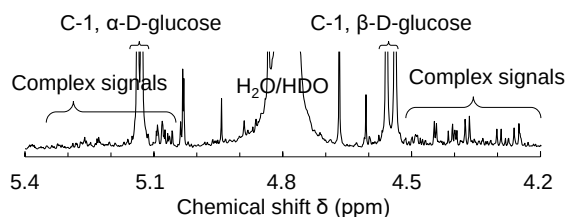


Fig. 1 SIM-mode MS spectrum from LC-MS analysis with NH_4^+ adduct



Examples of dialdose anomers (M. Carlsson, 2005)

Fig. 2 1H -NMR spectrum of glucose as treated in aqueous solution plasma

誘電体バリア放電プラズマ中でのリグニン芳香核モデルのガス化機構

Gasification Mechanism of Lignin Aromatic Nuclei in DBD Plasma

京大院エネ科, °南 英治, 山田 有基, 河本 晴雄

Kyoto Univ., °Eiji Minami, Yuki Yamada, Haruo Kawamoto

E-mail: minami.eiji.4z@kyoto-u.ac.jp

【緒言】

木質バイオマスの熱分解ガス化により、合成ガス (H_2 および CO) を生産すれば、ガスタービン発電による電力供給や、フィッシャー・トロプシュ法による炭化水素生産が可能になる。しかし、木材の熱分解ガス化では、タールやコークの副生による配管閉塞が問題となっており、それらを抑制したクリーンなガス化が求められている。このような中、プラズマによるラジカル反応場は、ガス化の促進に効果があると期待される。我々はこれまでに、木材の主要成分であるセルロースに対して、誘電体バリア放電 (DBD) プラズマによるガス化促進効果を報告している (*Hydrogen* 6(2), 36, 2025)。本研究では、同じく木材の主要構成成分であるリグニンの芳香核構造に着目し、DBD プラズマ中でのガス化機構を検討した。

【実験方法】

Fig.1 の DBD プラズマ反応装置を用い、リグニンの芳香核構造を有するモデル化合物 0.1g (フェノール、グアヤコール、またはシリンゴール) を様々な条件下で処理した。生成ガスはマイクロガスクロマトグラフィーで分析し、反応管内およびガスバッグ内はメタノールで抽出した後、抽出液を高速液体クロマトグラフィーで分析した。

【結果と考察】

リグニン芳香核モデル化合物の DBD プラズマ処理の結果、メトキシ基 ($-\text{OCH}_3$) の数が多い化合物 (フェノール < グアヤコール < シリンゴール) ほどガス化しやすい傾向が確認された。これは、メトキシ基の $\text{O}-\text{CH}_3$ 結合のラジカル開裂がガス化に関与していることを示唆する。通常、この開裂には 400°C 以上の高温が必要とされるが、本研究ではガス温度が高々 100°C にもかかわらず反応が進行しており、プラズマによるラジカル反応促進の効果だと考えられた。また、置換基の位置が異なるモデル化合物を処理した結果、**Fig.2** のガス化機構が提案された。グアヤコールの場合、 $\text{O}-\text{CH}_3$ 結合のラジカル開裂に続き、オルトキノン構造を経て脱カルボニル反応が進行し、2 分子の CO が生成される。これに対し、メトキシ基がメタ位にある場合、同様の経路では CO は 1 分子しか生成されず、実際に得られた CO の生成量も 2:1 の比であった。

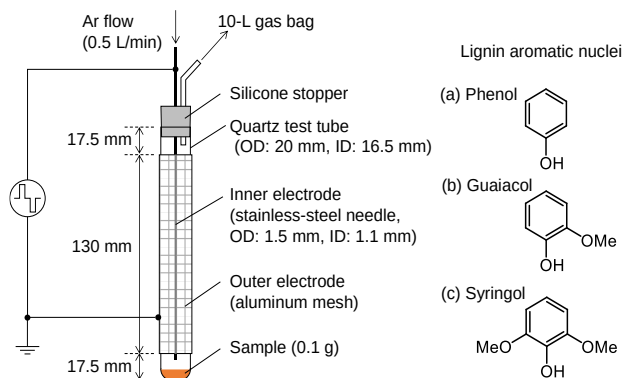


Fig.1 Experimental setup and samples

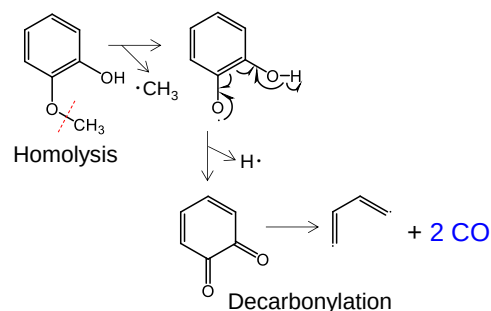


Fig.2 Gasification mechanism of guaiacol

誘電体バリア放電プラズマ中での短鎖脂肪酸の分解挙動

Decomposition behavior of short-chain fatty acids in dielectric barrier discharge plasma

京大院エネ科 ○(M1)赤木 颯馬, (M2)シディキン ラッバニ, 南 英治, 河本 晴雄

Kyoto Univ., °Soma Akagi, Siddiqin Rabbani, Eiji Minami, Haruo Kawamoto

E-mail: akagi.souma.28s@st.kyoto-u.ac.jp

【緒言】

近年、再生可能な航空燃料としてバイオジェット燃料が注目されている。バイオジェット燃料は、植物油を接触水素化分解することで得られる炭素数 10～15 程度の炭化水素であるが、その反応には高価な水素化触媒に加え、350～450°C、4～15MPa の高温高压が必要である。そこで我々は、高エネルギー電子、ラジカル、励起種を含むプラズマの反応場を活用し、無触媒での炭化水素生産を目指した。本報では、植物油のモデル化合物として短鎖脂肪酸を用い、それらに対する誘電体バリア放電 (DBD) プラズマ処理を検討した。

【実験方法】

Fig.1 のプラズマ反応装置に、酢酸 (C2)、プロピオン酸 (C3)、または酪酸 (C4) を 100mg 充填した。キャリアガスとして Ar ガス (0.5 L/min) を導入して試料を揮発させ、パルス幅 0.56μs、周波数 20kHz、出力 17W の DBD プラズマで 5 分間処理を行った。生成ガスはマイクロガスクロマトグラフィーで、反応管内およびガスバッグ内はメタノールで抽出した後、抽出液を高速液体クロマトグラフィーで分析した。

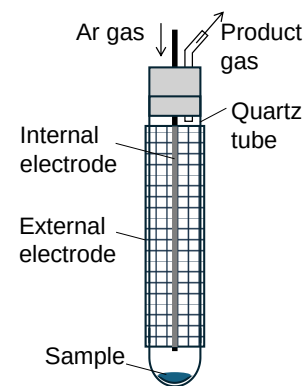


Fig.1 Experimental setup

【結果及び考察】

Fig. 2 に酢酸、プロピオン酸、酪酸から得られた生成ガス組成を示す。いずれの脂肪酸からも H_2 、CO、 CO_2 に加え、C1～C4 炭化水素が検出された。CO および CO_2 の生成は、それぞれ脱カルボニルおよび脱炭酸反応の進行を示しており、同時に炭化水素が生成したと考えられる。また、酢酸から C3 炭化水素が生成するなど、原料以上の炭素数を持つ炭化水素が検出され、プラズマ中で生じたアルキルラジカルのカップリング反応の存在が示唆される。このように、DBD プラズマ処理により脱酸素反応が無触媒で進行し、炭化水素が得られることが示された。今後は、実際の植物油を用いたバイオジェット燃料相当の炭化水素生産を検討していく。

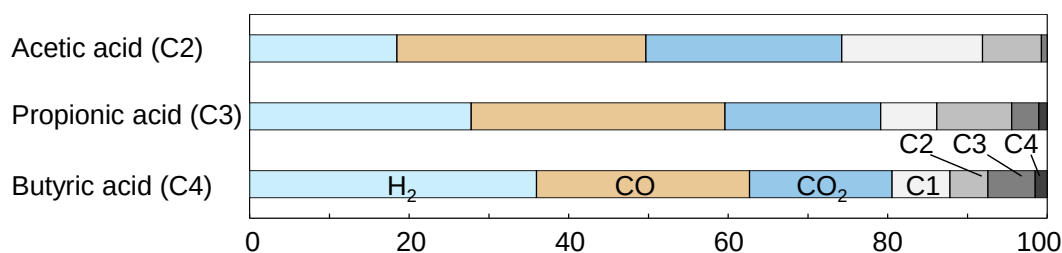


Fig.2 Product gas composition from each sample as treated by DBD plasma at 17W for 5min

気液スラグ流中のプラズマ反応によるベンゼン-フェノール変換における スラグ構造の影響

Influence of slag structure on Benzene-Phenol conversion using atmospheric- pressure pulsed plasma in gas-liquid slug flows

北大工¹, 北大触媒研² ○(M2) 尾田 耕晨¹, 稲垣 慶修¹, 佐々木 浩一¹, 高草木 達²,
白井 直機¹

Grad. Sch. Eng., Hokkaido Univ.¹, Inst. Catal., Hokkaido Univ.²

○(M2) K.Oda¹, Y.Inagaki¹, K.Sasaki¹, S.Takakusagi², N.Shirai¹

E-mail: oda.koshin.i7@elms.hokudai.ac.jp

【はじめに】

フェノールは化学工業における重要な化合物の一つであり、現在主流のクメン法に代わる効率的かつ環境負荷の低いベンゼン-フェノール直接合成が注目されている。これまでに、放電条件の調整によりフェノール生成に適したプラズマ状態の検討を行ったが[1]、スラグ流がフェノール合成にどのような影響を与えているかは十分に解明されていない。近年の研究では、流路構造や流量などの流体系の条件が気泡長や内部混合性といったスラグ流の特性に大きな影響を与えることが報告されている[2]。本研究ではこうした知見をふまえて流体系の調整を行い、生成レートの変化とその要因の解明を試みた。

【実験方法】

実験装置概略を図1に示す。ベンゼン水溶液とヘリウムを10.0mL/minでガラス管内に流し、それらをT字管で合流させることで気液スラグ流を形成した。水溶液のベンゼン濃度は飽和量に近い1.75g/Lとし、0.1wt%のNaClを加えて水溶液の電気伝導度を2mS/cm程度に調整することでプラズマを発生しやすくした。スラグ流路中の2カ所をステンレス管とし、その間に交流パルスで10kV程度の高電圧を5分間印加することでスラグ流の気体部にプラズマを生成した。スラグの形状を変化させるために内径2mmと4mmの流路を用意してそれぞれスラグ流プラズマを発生させ、スラグ流の挙動とフェノール生成レートとの関係を調べた。

【実験結果と考察】

図2に各流路におけるスラグ流の状態を示す。内径の増加に伴って気泡の長さが約2倍になり、流速が約1/6になっていることが見て取れる。またその際のプラズマの発光の様子を図3に示す。どちらも橙色と青色の筋のような発光が観測されたが、内径4mmの場合に強度の大きな発光が高頻度で見られ、フェノール生成レート(PhOH rate)も約2倍になった。生成レートが増加した原因としては、径が大きくなったことで流速が低下し、プラズマとの接触時間が伸びたためと推測される。

講演ではスラグ流の気液流量など種々のパラメータを変化させた際のフェノール生成レートの変化に

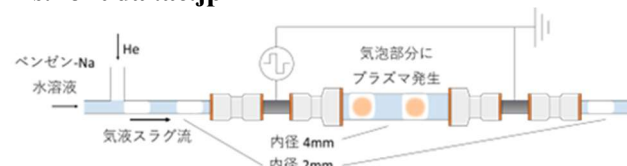
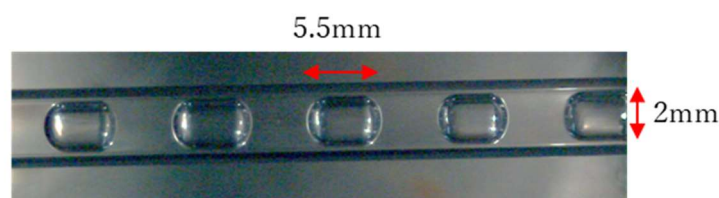


図1.気液スラグ流におけるプラズマ生成装置



(a)内径2[mm] ・ 気泡長さ:5.5[mm]
・ 流速:109[mm/s]



(b)内径4[mm] ・ 気泡長さ:12.2[mm]
・ 流速:16[mm/s]

図2.気液スラグ流の様子

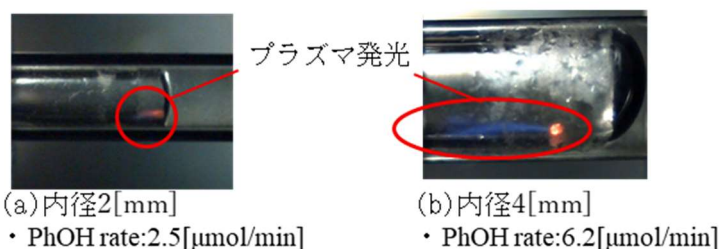


図3.スラグ流路内におけるプラズマ発光の様子

ついて報告し、プラズマによるフェノール生成メカニズムについて考察する。

【参考文献】

- [1] 尾田ら、応用物理学会春季学術講演会(2025)
- [2] A. Etminan *et al.*, *Processes* 9, 870 (2021)

マイクロ流路プレートを用いた気液界面プラズマ生成装置 (II)

Gas-Liquid Interfacial Plasma Generator using Microchannel Plate (II)

仙台高専¹, 鶴岡高専², 東北大学³ ○吉木 宏之¹, 遠田 明広², 中嶋 智樹³, 佐藤 岳彦³

Sendai College¹, Tsuruoka College², Tohoku Univ.³

○Hiroyuki Yoshiki¹, Akihiro Enta², Tomoki Nakajima³, Takehiko Sato³

E-mail: hyoshiki@sendai-nct.ac.jp

1. はじめに 近年, マイクロ流体技術を駆使した微小化学分析装置 (μ -TAS) や Lab-on-Chip の研究開発が多数報告されている[1]. また, 1999 年以降には微量試料の高感度検出を目指したガスクロマトグラフ検出器のための on-Chip 大気圧プラズマ源が提案された[2]. これは内径 1 mm 以下のマイクロ流路内に大気圧 He, Ar プラズマを生成する試みである. 今後, マイクロ流体技術と大気圧プラズマを組み合わせることで従来報告されている気液界面プラズマ化学反応の高効率・高精度化が可能になると期待される. 前回, マイクロ流路プレート内の気液界面プラズマ生成の概念図や応用例等を報告した[3]. 本研究では水力直径 1 mm のマイクロ流路に T 型合流部を用いて He ガスと液体の気液二相流を形成した後, パルス放電プラズマを生成する気液界面プラズマ生成装置を試作したので報告する.

2. 実験装置・方法と実験結果 T 型合流矩形マイクロ流路プレートと実験装置構成を図 1 に示す. マイクロ流路プレートは透明アクリル板にマシニングセンタ (Dura Vertical 5060) で 1 mm 角の矩形溝を加工して製作した. 液体 (精製水, インジゴカルミン水溶液) は水平方向からシリンジポンプで $950 \mu\text{L}/\text{min}$ で, He ガスは T 型合流部に鉛直上方から $50\sim 200 \text{ mL}/\text{min}$ で導入して気液二相流 (長さ 20 mm) を形成した. Pt 線を流路に挿入して誘導コイル (NaRiKa NIC-01) にてパルス高電圧 (ピーク電圧: 15 kV, 繰り返し周波数: 50 Hz, パルス半値幅: $40 \mu\text{s}$) を印加して He プラズマを生成した.

放電 OFF および ON 時の気液二相流の様子を図 2(a), (b) に示す. 放電 OFF 時には重力の影響で気液層状流が形成され, 放電 ON 時はプラズマ気相の膨張が確認された. 放電 ON 時も液体はリザーバーへ連続的に流入し, 処理後の水中の溶存 H_2O_2 濃度は約 35 ppm となり OH の生成が示唆された.

[1] 北森 他, マイクロ化学チップ技術, 丸善. [2] J. Eijkel, H. Stoeeri, A. Manz, Anal. Chem. **71** (1999) 2600.

[3] 吉木, 遠田, 第72回 応用物理学会春季学術講演会 (2024) 14a-K201-3.

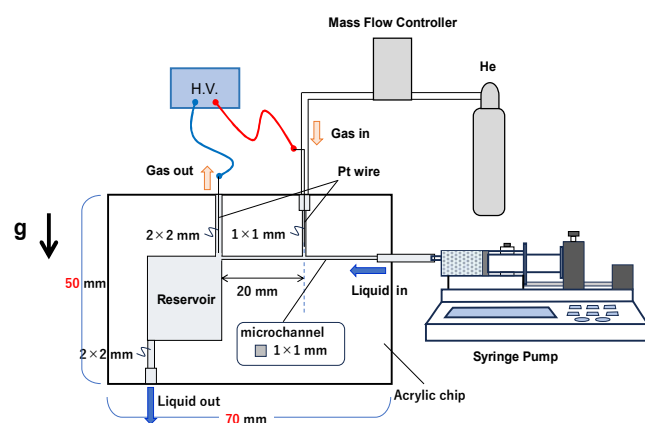


図 1 マイクロ流路プレート内の気液界面プラズマ発生装置

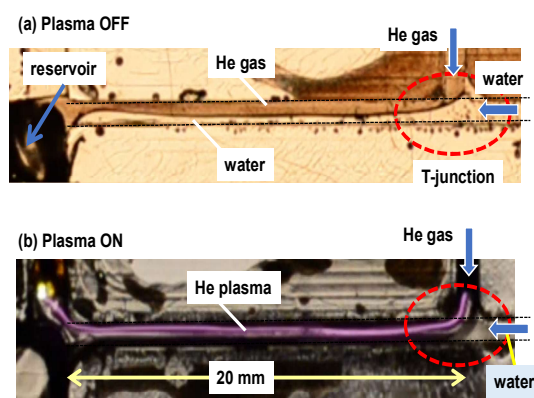


図 2 マイクロ流路内の He プラズマ OFF/ON 状態

高速液柱流—大気圧プラズマ実験系を用いた 活性種界面輸送の実験的評価

Experimental Evaluation of Interfacial Reactive Species Transfer Using Atmospheric Pressure Plasma with High-Speed Water Column Flow

東北大院工 °袁 嘯, 武田 一希, DENG Siqi, Barman Kalyani, 佐々木 渉太, 金子 俊郎

Grad. Sch. Of Eng., Tohoku Univ.

°Xiao Yuan, Kazuki Takeda, Siqi Deng, Kalyani Barman, Shota Sasaki, Toshiro Kaneko

Email: yuan.xiao.p6@dc.tohoku.ac.jp

近年, 生命科学分野において, 液体と接触する大気圧プラズマ (APP) に関する研究が盛んに行われている. 液体に APP が照射すると, プラズマ—液体界面における極めて複雑な物理的・化学的プロセスを経て, 活性酸素・窒素種 (RONS) が液相へ輸送される. このような界面 RONS 輸送の理解と制御は, プラズマ応用技術確立のための重要な課題である. 本研究は, 複雑な界面現象を簡略化し, 高速な反応を追跡するために, 高速液柱流と接触するプラズマの実験系を用いる^[1]. 微細(I.D. =130 μm)かつ高速 ($\sim 10\text{ m/s}$) な純水流を用いることで, プラズマ誘起流体現象の影響を低減し, 短寿命 RONS の実験的に検出が可能となる. さらに, 実験システムの軸対称性により, 単純な反応拡散モデルとの比較議論が容易となる. これまで, 高速水流とプラズマの接触長は 40 mm 程度であったが, 高速カメラで液流を可視化したところ, 液流の不安定性により途中で破断していることが判明した. そこで, 今回, プラズマプルーム長を短縮し, プラズマ領域で液柱形状を保つ実験系へと改良を加えて, 実験を行ったので報告する.

図 1(a)に, 改良後のプラズマ—高速液流実験系を示す. He, N_2 , O_2 の混合ガスを作動ガスとして, プラズマを生成した. 高圧ポンプから射出する高速液流は, 短縮されたプラズマ領域を通過し, 下流で試薬流と衝突混合する. 試薬には, OH ラジカルの検出プローブであるテレフタル酸 (TA) を用いた. 図 1(b)に, 典型的なプラズマ照射液流における OH ラジカル断面平均濃度の時間減衰と反応拡散モデルのシミュレーション結果を示す. 詳細については, 作動ガスの組成比の影響も加えて, 講演で述べる.

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

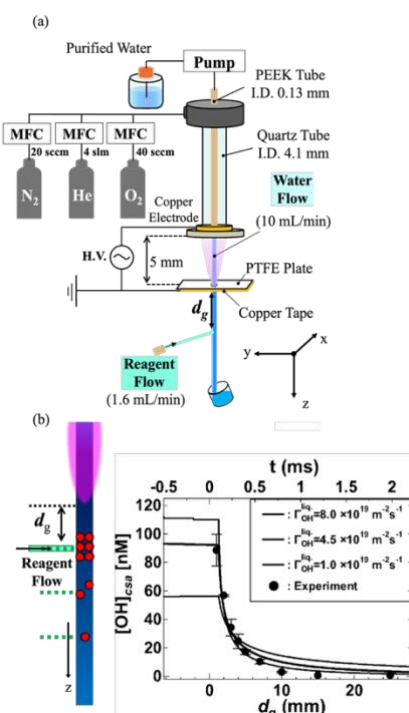


図 1 (a) プラズマ—高速液柱流実験系の概略図.

(b) OH ラジカル断面平均濃度の試薬注入
距離依存性.

硫酸水溶液中におけるプラズマ駆動型スルホン化機構の解明：ラジカル生成経路の探究

Exploring Plasma-Driven Sulfonation Mechanisms in Sulfuric Acid Solution: Radical Generation Pathways

東北大院工¹, 科学大² °DENG Siqi¹, 佐々木 渉太¹, 金子 俊郎¹, 竹内 希²

Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ.¹, Science Tokyo²,

° Siqi Deng^{1,2}, Shota Sasaki¹, Toshiro Kaneko¹, Nozomi Takeuchi²

E-mail: deng@tohoku.ac.jp

A plasma-based carbon sulfonation method using dilute sulfuric acid was developed [1], but the efficiency of sulfonic group introduction remains limited. Our previous studies demonstrated that hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) generated by plasma discharge can react with sulfur-containing species to form sulfur functional groups at defect sites on the carbon surface. Among these reactive intermediates, sulfate radicals ($\bullet\text{SO}_4^-$) are hypothesized to play a pivotal role in the sulfonation mechanism. However, direct detection of $\bullet\text{SO}_4^-$ under plasma-sulfuric acid interaction remains

challenging due to their highly transient nature. In this study, a direct current (DC) plasma discharge was applied to sulfuric acid solutions (as shown in Figure 1), and sodium persulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) was employed as a precursor to investigate $\bullet\text{SO}_4^-$ contribution to the sulfonation process. The effects of discharge polarity and treatment duration on sulfonation efficiency and catalytic performance were systematically evaluated.

Furthermore, an in-situ absorption diagnostic system was constructed (Figure 2), utilizing a broadband light source and a high signal-to-noise camera to visualize the spatiotemporal distribution of $\bullet\text{SO}_4^-$ radicals in the liquid phase.

[1] L. Qin *et al.* *ACS Sustainable Chem. Eng.* **8**, 15, 5837–5846 (2020).

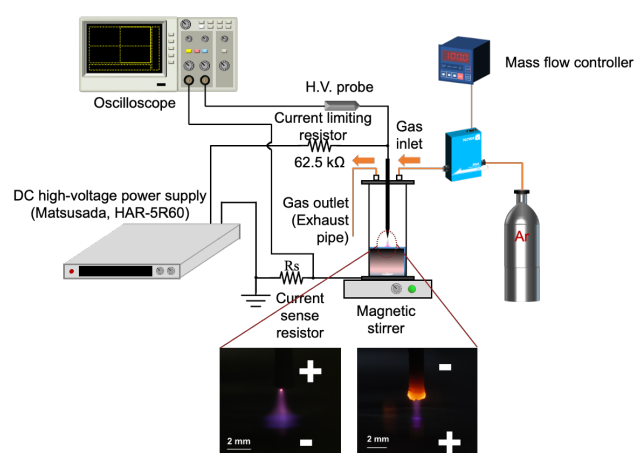


Figure 1: Schematic of the DC plasma sulfonation system.

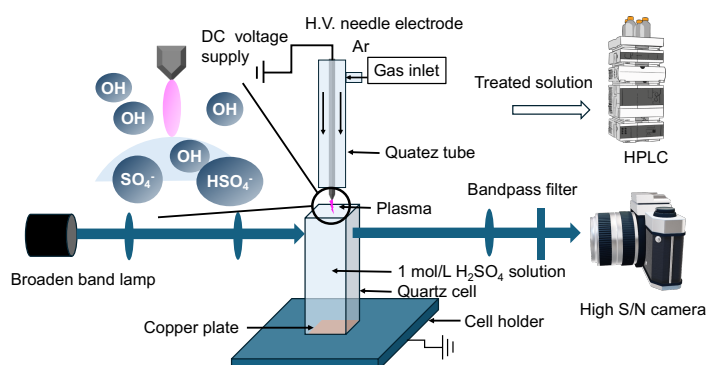


Figure 2: Schematic of in-situ absorption diagnostic system to estimate radical distribution.

大気圧プラズマジェット | 水界面を横切る電流の印加電圧依存性

Voltage Dependence of Current Across Atmospheric Pressure Plasma Jet | Water interface

京大院工 (M1) 窪田亮祐、横山悠子、西 直哉、作花哲夫

Kyoto Univ., Ryosuke Kubota, Yuko Yokoyama, Naoya Nishi, Tetsuo Sakka

E-mail: kubota.ryosuke.57z@st.kyoto-u.ac.jp

【諸言】大気圧プラズマジェットを液体に照射すると、プラズマ(P) | 液体(L)界面が形成される。プラズマ中にはラジカル種(ex. He_2^+ , $\text{OH}^\cdot$)や単体電子(e^-)といった還元力、酸化力の非常に強い特殊な活性種が存在しており、P | L 界面における電荷移動によって、水相側で他にはないユニークな酸化還元反応が期待される。P | L 界面での反応を制御するためには、反応界面を横切って流れるファラデー電流を制御する必要がある。界面を横切って流れる電流は外部電圧によって制御できる可能性がある。また、大気圧プラズマジェット中では放電電極がアースに対して正電位の時にはガスのフローする方向に向かってプラズマバレットと呼ばれる先端が丸いパルス状の電離波が生じ、負電位の時には先端が剣状のプラズマが生成されることが知られている[1,2]。このようなプラズマの形状の電流への影響は調べられていない。本研究では大気圧プラズマジェットを K_2CO_3 水溶液に照射して形成される P | 水(W)界面に電圧を印加し、界面を横切る電流を測定した。さらにプラズマジェットからの発光を観測し、電場中でのプラズマのダイナミクスを調べ、それにもとづいて得られた電流電圧曲線について考察した。

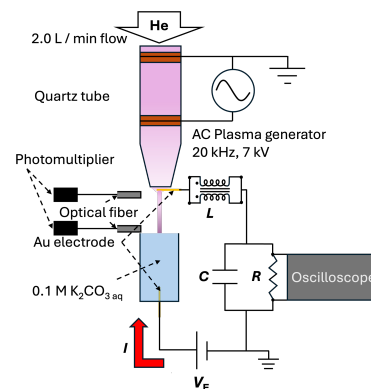


Fig. 1 Experimental setup

【実験】Fig. 1 に本実験のセットアップを示す。石英管に 2 本の銅線を巻き、2.0 L/min の He ガスを流した。銅線間に 20 kHz, 7 kV の高周波交流電圧を印加することでプラズマジェットを形成し、0.1 M K_2CO_3 水溶液面に照射した。プラズマジェット中と水溶液中にそれぞれ Au 電極を配置し、電極間に乾電池で電圧(V_E)を印加した。このとき回路に流れる電流をシャント抵抗とオシロスコープを用いて計測し、電流電圧曲線を得た。電流は水相に電子が打ち込まれる向きを正と定義したため、正電流のときは水相で還元反応が進行している。プラズマジェットからの発光を上下に並んだ 2 つの光ファイバーに導入し、光電子増倍管で発光の時間変化を検出した。上の光電子増倍管(P_U)と下の増倍管(P_L)で同時に光を検出したときプラズマ中の電極から水面までの間でプラズマが一樣に存在していると考え、 P_U で光を検出した後に P_L で光が検出されたとき、電極-水面間で不連続なプラズマ(プラズマバレット)が形成されていると考えた。

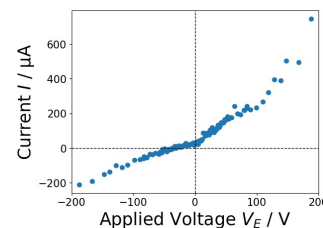


Fig. 2 I-V plot

【結果】得られた電流電圧曲線(Fig. 2)は V_E の正負で曲線の傾きが異なった。 V_E で曲線の傾き、すなわち電流の流れやすさが変化することがわかる。次に上下2つの光ファイバーで検出したプラズマ発光の印加電圧による変化を Fig. 3 に示す。プラズマ生成電源の電圧波形の立ち上がりとしち下がり瞬間に発光が見られ、このタイミングでプラズマが生成されていることがわかった。また、波形の立ち上がりの時と、立ち下がりの時にできたプラズマで印加電圧の影響が異なることがわかる。 V_E が正の時、水面へと到達しているのは剣状のプラズマであるのに対して、 V_E が負の状況下では水面へと到達しているのはプラズマバレットであることがわかる。波形の立ち上がりで生成されるプラズマは正に、立ち下がりで生成されるプラズマは負に帯電していると考え、この現象は説明できる。Fig. 3 から V_E が正、つまり剣状のプラズマが水面へと照射されている状態では、 V_E が負の時のバレットと比べて連続的に電流が界面に流れることになり、結果的に V_E が負のときに比べて電流-電圧曲線の傾きが大きかったと考えられる。

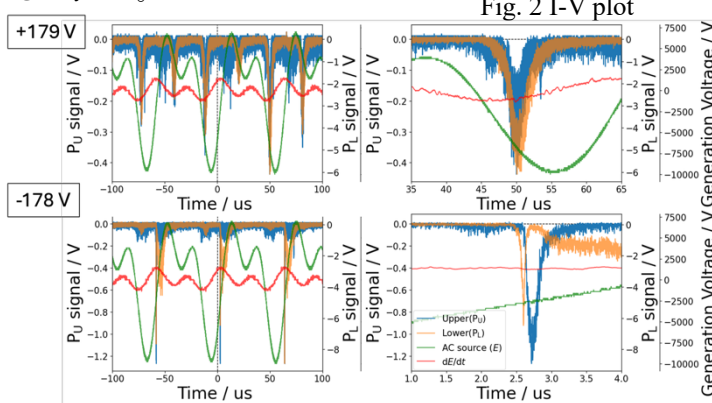


Fig. 3 Optical emission of plasma.

【文献】

- [1] Z. Xiong et al., *J. Appl. Phys.* 108, 103303 (2010)
- [2] G. V. Naidis, *Appl. Phys. Lett.* 98, 141501 (2011)

自己組織化した発光模様を伴う He 直流グロー放電での 換算電界および平均電子エネルギーの推定および発光機構の考察

Estimation of reduced electric field and mean electron energy in He DC glow discharge
with self-organized luminous pattern formation and discussion of optical emission mechanism

北大工 [○](D3) 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】

液体陽極を用いた大気圧直流グロー放電のある条件では陽極近傍に自己組織化した発光模様が観察されるが[1]、その模様形成メカニズムは未解明である。その理解のためにはプラズマ内部の状態を把握し、鍵となるパラメータを理解することが重要である。

空气中で He ガス流に沿う放電を発生させる実験系では、金属電極を用いても模様は形成し、我々は模様の形成がガス温度・密度で整理できることを報告した[2]。さらにチャンバー内で He ガスのみを導入して放電を発生させる実験系でも模様の形成を確認し、放電生成時のパラメータとして pd 積が重要であることが分かった。pd 積が重要という結果から換算電界に着目し、換算電界を算出して電子エネルギーと結びつけた。また、チャンバー内で生成したグロー放電の状態を調べるため、チャンバー内のガス組成や放電の発光スペクトルを計測した。今回は、これらの結果および結果に基づいて考察した He 放電の発光機構について報告する。

【実験方法】

直径 6 mm で先端を尖らせた真鍮製陰極と、金属平板陽極の間に直流高電圧を印加して、チャンバー内に直流グロー放電を発生させた。チャンバー内の圧力は、ダイヤフラムポンプで数 Torr 以下の圧力まで排気した後、He ガスを導入して設定した。電極間距離 (1~12 mm) および放電電流 (1~80 mA) を変化させて電圧-電流特性を調べた。また、放電部の発光を集光レンズおよび光ファイバーを用いて分光器に入射し、発光スペクトルを調べた。針-平板の電極間における電場分布は、点電荷-平板間の真空中の電場で代用した。そして、平均電子エネルギーと換算電界の関係は、Bolsig+を用いて得た。

【実験結果および考察】

QMS 測定の結果から、チャンバー内に導入した He ガスに対する不純物(窒素・酸素・水蒸気)の分圧比は 0.1 %より小さいことが分かった。

図 1 には、放電および模様の様子と、そのときの発光スペクトルを示す。He ガスに対する不純物濃度が 0.1 %よりも小さいにも関わらず、He 以外の粒子に由来する発光スペクトルが (b) 陽極部分および (c) 陽光柱部分の両方において多数観察された。また、200 nm から 800 nm にかけての連続スペクトルも観察された。

次に、図 2(a) は 1-12 mm の各電極間距離における陽極から高さ 0.1 mm の位置における換算電界を推定したものである。陰極シースの電圧は電極間距離に依存せず、陰極シース以外の部分の電圧は電極間距離に比例すると仮定して、陰極シースにかかる

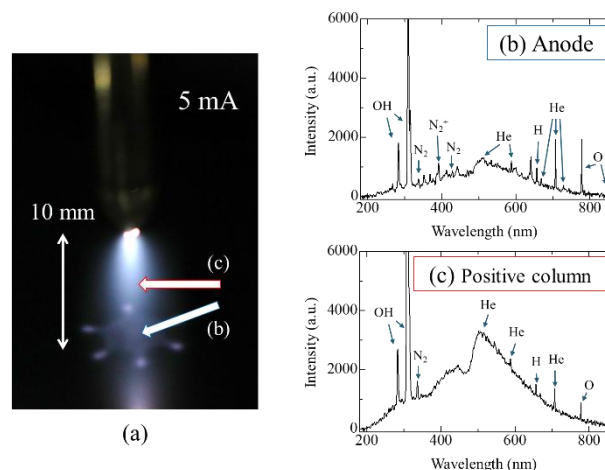


図 1. (a) 放電および模様の様子と、その発光スペクトル (b) 陽極部分と (c) 陽光柱部分)

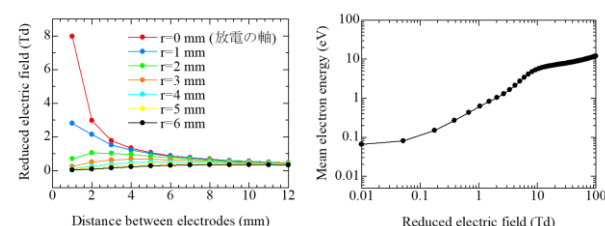


図 2. (a) 陽極から高さ 0.1 mm の位置での計算した換算電界と電極間距離の関係および (b) 平均電子エネルギーと換算電界の関係

電圧を推定し[3]、陰極シース下端と陽極の間を真空と仮定して電場を計算した。図 2(b) は、QMS 測定の結果をもとに、He: 窒素: 酸素 = 99.99 %: 0.008 %: 0.002 % として Bolsig+ で計算した平均電子エネルギーと換算電界の関係である。模様が形成する電極間距離は $d > 3$ mm であり、その時の換算電界は約 1 Td 以下である。そのときの平均電子エネルギーは、図 2(b) に示すように、1 eV よりも低い。このような低電子エネルギーでは、電子衝突励起ではなく、He* によるペニング電離で生成した電子・イオン対が再結合することにより発光が生じると考えられ、図 1 のスペクトルはそれを支持している。

以上の結果から、陽極近傍の放電軸上および軸上から離れた模様の外側部分でも He* のペニング効果により電離が起こり、放射性再結合によって発光している可能性が予想される。

参考文献

- [1] N. Shirai, *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. 23, 054010 (2014).
- [2] T. Miyazaki, *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. 33, 115007 (2024).
- [3] T. Cserfalvi *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. 26 2184 (1993).

窒素を含むアークプラズマ照射による溶鉄液滴の飛散と組成変化 Splattering of Molten Iron Droplets and Compositional Changes Induced by Nitrogen-Containing Arc Plasma Irradiation

東大新領域¹, 東北大工², 宮城県産業技術総合センター³

○(D)郡司崇秀^{1,2}, 伊藤剛仁¹, 寺嶋和夫¹, 吉川穰³, 杉本真², 茂田正哉², 宗岡均^{1,2}

The Univ. of Tokyo¹, Tohoku Univ.², Industrial Technology Institute, Miyagi Prefectural Government³

○(D)Takahide Gunji^{1,2}, Tsuyohito Ito¹, Kazuo Terashima¹, Joe Yoshikawa³, Makoto Sugimoto², Masaya Shigeta², and

Hitoshi Muneoka^{1,2}.

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

【背景・目的】

アークプラズマ／熔融金属反応場は、電炉法と呼ばれる製鉄プロセスをはじめ、アーク溶接やナノ粒子合成など多様な分野で広く用いられている[1]。特に H₂ や N₂ などの二原子分子を含む雰囲気中のアークプラズマでは、希ガス雰囲気下では見られない熔融金属からの液滴飛散や蒸発の増加が報告されており[1,2]、その機構として、プラズマにより解離した原子が金属中に過飽和に溶解し、再結合に伴うバブル形成・破裂を経て液滴が飛散することが指摘されている。また、飛散した液滴中に特定元素が濃化するなど、元素選択性を示す報告もなされている[3]。

このような液滴飛散現象は、特定元素の選択的除去を可能にするプロセス応用の可能性を有しており、近年注目されている。とりわけ、鉄鋼業界では、カーボンニュートラル (CN) 達成のために、炭素還元型の高炉法に代わる水素還元製鉄や電炉法への転換が求められているが、電炉法においては原料スクラップ中に含まれる Cu や Sn などの不純物が製品品質向上の大きな課題となっている。これら不純物元素の除去に関する従来研究は多く存在するが、本研究ではアークプラズマ照射による液滴飛散現象を、Cu および Sn の除去・制御に応用できるかを検討する。Sn および Cu を溶解させた溶鉄に Ar-N₂ アークプラズマを照射し、飛散した液滴の組成や挙動を分析することで、電炉法における不純物除去への応用可能性を評価した。

【実験】

図 1 に示すような横型管状炉内に、アークプラズマ生成用の電極系、試料採取機構を導入した実験系において、純鉄に C (4.5 wt%)、Cu および Sn (各 5 wt%) 原料をるつぼ内に入れ、Ar (>99.99%) を 0.4 L/min (大気圧 0°C 換算) の流量で導入しながら約 1773 K まで昇温した。昇温後は Ar ガス、Ar と N₂ (>99.9995%) の混合ガス (Ar-10% N₂、Ar-20% N₂) の 3 条件で正極性 (上部電極が陰極) の直流アークプラズマ (電流値: 15 A) を照射した。Ar 実験では 2 時間照射し、照射直前と、照射後 40 分、70 分のタイミングでサンプリングを実施した。Ar-10% N₂、Ar-20% N₂ 条件ではアークプラズマを 1 時間照射し、照射直前にサンプリングを実施した。プラズマ照射中の液滴飛散挙動は、CMOS カメラや高速度カメラで観察した。さらに、炉内にアルミナ製の捕集管を設置し、飛散する液滴を捕集した。実験終了後はサンプリング試料と、るつぼ内の徐冷試料断面、液滴から固化した捕集粒子を SEM (走査型電子顕微鏡) で観察し、EDS (エネルギー分散型 X 線分光法) で Cu および Sn の濃度を評価した。

【結果・考察】

Ar-N₂ プラズマでは、CMOS カメラや高速度カメラでアークプラズマ照射中に、照射部やその周辺からバブルバーストによると思われる液滴飛散現象が観察された。また、実験後の試料重量の減少量は Ar-N₂ プラズマの条件で大きく、液滴の飛散の影響と考えられる。

残存試料の組成分析結果では、Ar プラズマと比較して Ar-N₂ プラズマでは脱銅が進むことがわかった。また、捕集した粒子を個別に組成分析した結果、図 2 のように各粒子の組成には大きなばらつきが見られた。多数個の粒子の組成分析の結果、粒径が小さい粒子ほど Cu および Sn が濃化した傾向があることが分かった。

以上のように、Ar プラズマと比較して、Ar-N₂ プラズマでは、バルク溶鉄とは異なる組成の粒子の飛散が顕著であった。当日は結果の詳細と考察について発表する。

【引用文献】

[1] M. Tanaka and T. Watanabe: Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 076012 (2013).

[2] M. Stein, D. Kiesler and F. E. Krus: J. Nanopart. Res. **15**, 1400 (2013).

[3] K. Tamura, J. Miyazawa, S. Masuzaki, M. Tokitani, Y. Hamaji and H. Toyoda: Jpn. J. Appl. Phys. **61**, 106005 (2022).

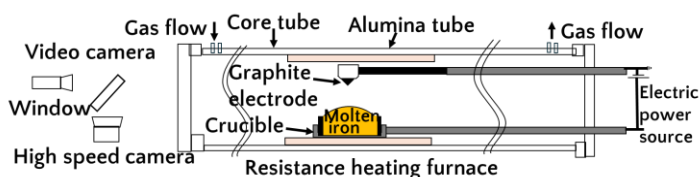


Fig. 1 Experimental setup.

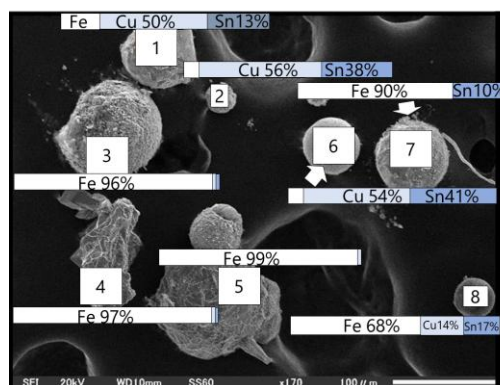


Fig. 2 SEM images and EDS analysis results of collected particles transferred onto carbon tape.

大気圧プラズマと in-situ 分離を複合化した低温アンモニア合成 Low-Temperature Ammonia Synthesis via Integration of Atmospheric-Pressure Plasma and In-Situ Separation

広大院先進理工 [○](M2)田島 文貴, 森山 教洋, 金指 正言, 長澤 寛規

Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University,

[○]Fumitaka Tajima, Norihiro Moriyama, Masakoto Kanezashi, Hiroki Nagasawa

E-mail: nagasawa@hiroshima-u.ac.jp

1. 緒言

再生可能エネルギーの利用を推進する上で、化学プロセスの電化は極めて重要である。化学産業は産業部門の中でも CO₂ 排出量が多く、例えば、高温高压で操作される従来のアンモニア(NH₃)製造プロセスからの排出量は、年間約 4.5 億トンに及ぶとされる^[1]。このような背景から、再生可能エネルギーを利用して、常温常圧で NH₃ を合成する大気圧プラズマ反応が有望視されている^[2]。しかしながら、プラズマ反応では、生成した NH₃ の再分解が無視できず、反応収率が低いことが課題である^[3]。

我々は、この課題を克服する手法として、生成物を選択的かつ連続的に系外へ分離する膜分離技術に着目した。Fig.1 に示すように、NH₃ のみを選択的に透過し、未反応の N₂ および H₂ を阻止する膜を大気圧プラズマ反応と複合化することで、反応系内での in-situ な分離を実現する。これにより、NH₃ の再分解を抑制し、反応収率の向上を図る。

2. 実験方法

反応器にはガラス管を用い、内壁に沿って配したコイル状の高電圧極と、外側の接地極との間に高電圧を印加することで放電を生成する、沿面放電型を採用した。ガラス管の中心には、フッ素系スルホン酸高分子 (Aquivion) を分離活性層^[4]とする管状の分離膜を挿入し、膜と管壁の間隙には誘電体として Al₂O₃ または BaTiO₃ を充填した。なお、膜分離を行わない条件での試験では、放電空間への滞留時間を一致させるために、無孔の α -Al₂O₃ 管を同様に挿入した。反応器の外壁は、0°C の水を循環させることで冷却し、内部温度が 100°C 以下に保たれるよう制御した。反応実験は、原料ガスの総流量を 40 mL/min、印加電力を 60 W に設定して実施した。

3. 結果と考察

Fig.2(a), (b)に、大気圧プラズマを用いた NH₃ 合成実験における、各成分 (N₂, H₂, NH₃) の透過流量および透過ガス中の NH₃ 濃度の経時変化を示す。各成分の透過流量および NH₃ 濃度は経時的に安定しており、定常的に反応が進行していることが確認された。また、プラズマ反応前後で各成分の透過流量に有意な変化は見られず、プラズマ照射による膜性能の劣化は認められなかった。

膜分離を行わない場合の NH₃ の生成速度は 4.9×10^{-8} mol/s、NH₃ 濃度は 1,940 ppm であったのに対し、膜分離により膜透過側で得られた NH₃ の流量は 7.4×10^{-8} mol/s、NH₃ 濃度は 10,000 ppm であり、生成速度および生成物濃度がいずれも改善した。以上の結果から、分離膜を介して生成物である NH₃ を反応場から迅速に分離することで、反応効率の大幅な向上が可能であることが示された。

参考文献

- [1] IEA, "Ammonia Technology Roadmap.", 2021. [Online].
- [2] J. L. Osorio-Tejada et al., *Int. J. Life Cycle Assess.*, **28**, 1590–1603 (2023).
- [3] T. W. Liu et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **16**, 68506–68519 (2024).
- [4] K. Wakimoto et al., *J. Membr. Sci.*, **658**, 120718 (2022).

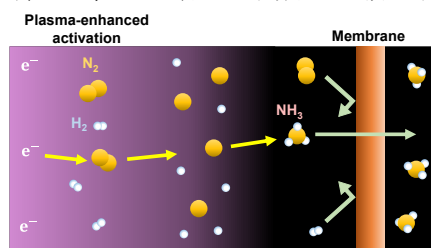


Fig. 1. Conceptual diagram of ammonia synthesis combining atmospheric-pressure plasma and membrane separation.

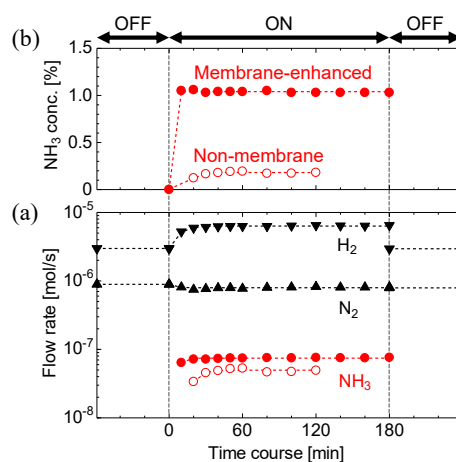


Fig. 2. Time course of (a) the flow rate of individual components and (b) the NH₃ concentration in the product gas mixture during the ammonia synthesis experiment.

8 Plasma Electronics | Oral presentation : 8.7 Plasma Electronics Invited Talk

[8a-S103-1~3] 8.7 Plasma Electronics Invited Talk

[8a-S103-1]

[Plasma Electronics Invited Talk] Harnessing cold atmospheric plasma species for plasma safety and drug delivery applications

○Naing Tun Thet¹, Natasha Harwood², Emily Owen⁵, Bethany Patenall⁴, Robert Short³, Toby Jenkins³ (1.Research Fellow, 2.PhD student, 3.Professor, 4.Clin. Sci. Manager, 5.Trainee Pat. Attorney)

[8a-S103-2]

[Plasma Electronics Invited Talk] Characterization of Plasma-Treated Water via UV-Visible Absorption Spectroscopy: Technique and Scientific Meaning

Jin Hee Bae¹, Jongchan Kim¹, Seong-Cheol Huh¹, Su-Jin Shin², Wonho Choe¹, ○Sanghoo Park¹ (1.Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), 2.2Agency for Defense Development (ADD))

[8a-S103-3]

[Invited Talk] Innovation in Plasma Electronics Research

○Masaharu Shiratani¹ (1.Kyushu Univ.)

Harnessing cold atmospheric plasma species for plasma safety and drug delivery applications

N. T. Thet¹, N. Harwood¹, B. L. Patenall¹, E. Owen¹, R. D. Short² and A. T. A. Jenkins¹

E-mail: N.T.Thet@bath.ac.uk

Plasma Medicine is an emerging area of research involving the use of cold atmospheric plasma (CAP) for medicinal purposes. CAP, in the form of jet or glow discharge, produces a cocktail of reactive oxide and nitride species (RONS) which in optimum concentration are generally useful for antibacterial and anti-cancer effects and in wound healing. Despite several benefits, long-term direct exposure of CAP on human targets such as skin could potentially be harmful due to ultraviolet (UV) and extremely reactive short-lived species such as hydroxy radicals (OH•), ozone (O₃) and nitric oxide (NO). Our team have developed a novel plasma-screen hydrogel technology that does not only screen harmful species but also allows the delivery of long-lived beneficial reactive species (such H₂O₂), together with various therapeutics at high concentrations locally to wounds and skin cancers, increasing the drug’s effectiveness and lowering the systemic side-effects.

The technology we are developing is a composite hydrogel film loaded with a range of cationic drugs triggered released to the targets by the action of CAP. We have demonstrated for successful, on-demand, sustained delivery of cationic drugs including various antimicrobials, antifungal, antimicrobial peptides, quaternary ammonium compounds, silver nitrate [1] and chemotherapeutics. Recently, we focused on transdermal delivery of chemotherapeutic drugs for pre-cancer treatment of early-stage skin cancers. Transdermal drug delivery is always difficult due to skin barrier function, but we found that CAP assisted the drugs to transfer across the epithelium in relatively high concentration, which have been demonstrated using doxorubicin and cis-platin as well as model drug Rhodamine 6G for visualization. We believe that our research lies at the interface of cold atmospheric plasma and semi-solid hydrogel, opening many research opportunities at the forefront of cold plasma research for healthcare applications.

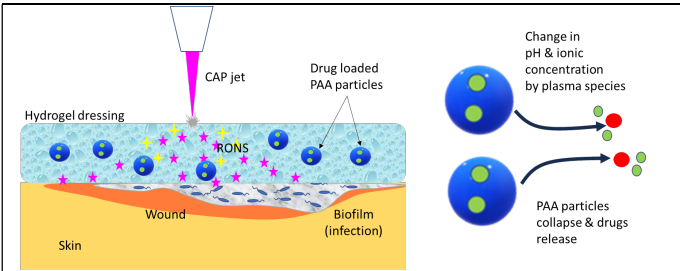


Figure 1. Schematic description of the plasma screen hydrogel technology which allows delivery of beneficial long-lived plasma species and therapeutic drugs to the target, triggered released by changes in pH and ionic strength of PAA particles by the action of plasma generated species

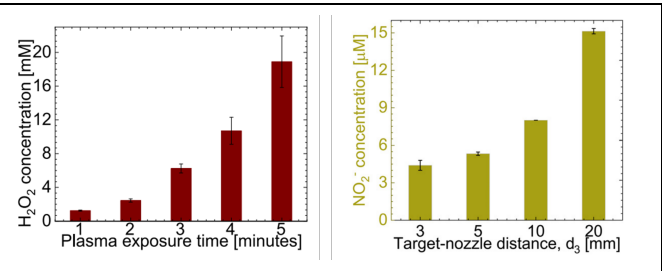


Figure 2. In-situ production of peroxide and nitrite in water by Argon plasma jet [2]

References:

[1] N. T. Thet et al Appl. Phys. Letts. 2024, 124: 211902

[2] Bhagirath Ghimire et al 2021 Plasma Sources Sci. Technol. 30 035009

Characterization of Plasma-Treated Water via UV-Visible Absorption Spectroscopy: Technique and Scientific Meaning

Jin Hee Bae¹, Jongchan Kim¹, Seong-Cheol Huh¹, Su-Jin Shin², Wonho Choe¹, and Sanghoo Park^{1,*}

¹ Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), Daejeon, Republic of Korea

² Agency for Defense Development (ADD), Republic of Korea

E-mail: sanghoopark@kaist.ac.kr

Reliable, time-resolved quantification of ozone (O_3), nitrogen oxides ($NO_x = NO + NO_2$), and broader reactive oxygen and nitrogen species is pivotal to atmospheric-pressure plasma science, nitrogen-fixation applications, and air-quality research, yet progress has been hampered by diagnostics that are either too costly or too expertise-dependent. We introduce an automated broadband UV-visible absorption spectroscopy that couples a deep-learning deconvolution technique—Deep Spectral Deconvolution (DSD)—with a single optical path to extract eight overlapping gaseous species (O_3 , NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_4 , N_2O_5 , $HONO$, and $HONO_2$) and, through synchronized liquid-phase absorption, their aqueous derivatives ($HNO_{y=2,3}/NO_y^-$) in plasma-treated water. The core of this platform is Deep Spectral Deconvolution (DSD) model that is based on a deep learning-based deconvolution strategy with a multi-objective loss function. This architecture learns both numerical features (e.g., peak positions and widths) and graphical trends directly from 2D dynamic spectral images, eliminating empirical fitting processes and post-data processing including manual noise masking. The method is validated in two representative studies: (i) equilibrium shifts between the standard NO_2 and N_2O_4 , where measured concentrations match thermodynamic predictions; and (ii) a surface dielectric-barrier discharge operated in controlled atmospheres above distilled water, where real-time tracking reveals that lower O_2 fractions accelerate conversion from O_3/NO_3 to NO/NO_2 and selectively yield nitrite-rich plasma-treated water, whereas higher O_2 sustains nitrate-dominant, acidic conditions. By uniting synchronized dual absorption spectroscopy with AI-driven analysis, this novel strategy eliminates manual curve-fitting, reduces expertise barriers, and bridges the gap between laboratory diagnostics and high-throughput industrial or environmental monitoring. It offers a versatile toolset for optimizing atmospheric-pressure plasma processes, controlling plasma-driven nitrogen fixation, and advancing our understanding of O_3 – NO_x –RNS chemistry.

プラズマエレクトロニクス研究の革新

Innovation in Plasma Electronics Research

九大シス情¹ ○白谷 正治¹

Kyushu Univ.¹

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

プラズマエレクトロニクス研究の革新に必要な要素を議論する。それらは、研究テーマ設定、データ取得、データ活用などの革新である。これらを革新統合した新時代の研究法への移行が強く望まれる。

近年、機械学習を用いる研究が爆発的に増加している。プラズマエレクトロニクス研究にも機械学習は取り入れるべきであるが、注意すべき点が2つある。1点目は、機械学習の入力と出力の『距離』を適切に設定することである。この距離が遠すぎると、機械学習の結果の背景を理解することが困難になるとともに、機械学習が誤った予測を行う確率が大きくなる。一方で、距離が近すぎると、従来理論などで結果が予測できるため機械学習を使う意味が無くなる。2点目は機械学習の結果の背景を理解する方法論を確立し、学術的な発展に結び付けることを絶えず意識することである。

現象（システム）を理解するための方法として、計測・診断などを含む広い意味での実験、理論・モデリング、シミュレーション、機械学習がある。これら複数の方法を統合的に用いることで新時代の研究法に移行できると考える。そのためには、自分の強みと他の研究者の強みによるシナジー効果を出すチーム研究が必須となる。一研究室で論文を出版する時代から、複数研究室の共同研究として論文を出版する時代になっている。

私の研究分野であるプラズマ成膜に関して、膜特性の独立制御を可能にする「非従来型アプローチ」に焦点を当て、革新的な材料設計の可能性についても具体的に議論する。

本研究は、JSPS 科研費（課題番号 JP20H00142, JP21H01372, JP21K18731, JP23K03368）, JSPS の Core-to-Core プログラム（課題番号 JPJSCCA2019002）, NTT との共同研究, および村田学術振興財団の支援を一部受けて実施されました。

- [1] K. Kamataki, et al., Mater. Sci. Semicond. 164 (2023) 107613.
- [2] M. N. Agusutrisno, et al., Mater. Sci. Semicond. 162 (2023) 107503.
- [3] R. Narishige, et al., J. Mater. Res. 38 (2023) 1803.
- [4] N. Yamashita, et al., J. Mater. Res. 38 (2023) 1178.
- [5] I. Nagao, et al., Mater. Adv. 7 (2022) 918.
- [6] S. H. Hwang, et al., Processes., 9 (2020)

8 Plasma Electronics | Oral presentation : 8.8 Plasma Electronics Division Award Speech

[9a-N324-5~5] 8.8 Plasma Electronics Division Award Speech

[9a-N324-5]

[The 23rd Plasma Electronics Award Speech] Ion-neutral Reactive Collision Model for Processing Plasmas

○Kazuki Denpoh¹, Taiki Kato¹, Masaaki Matsukuma¹ (1.Tokyo Electron Technology Solutions)

プロセスプラズマのためのイオン-分子間反応衝突モデル

Ion-neutral Reactive Collision Model for Processing Plasmas

東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ(株)¹ °伝宝一樹¹, 加藤大輝¹, 松隈正明¹

Tokyo Electron Technology Solutions Ltd.¹, °Kazuki Denpoh¹, Taiki Kato¹, Masaaki Matsukuma¹

E-mail: kazuki.denpoh@tel.com

現在, 半導体製造装置の研究開発・改良にはプラズマシミュレーションが多用されている。商用ソフトウェアの多くが採用する流体プラズマモデルに加え, プラズマ中の現象をより忠実に捉える Particle-in-Cell, Monte Carlo Collision (PIC-MCC)法等の粒子プラズマモデルの重要性が増している。しかしながら, 粒子モデルの利用には2つの大きな課題が存在する。一つは計算速度である。最近, graphics processing unit を用いた超並列計算により, 300 mm ウェーハ対応容量結合プラズマ(capacitively coupled plasma; CCP)成膜装置中の混合ガスプラズマを実用的期間で解析可能となった[1]。もう一つの課題は衝突断面積である。電子の衝突断面積は文献やデータベース[2]の整備に伴い, ある程度入手しやすくなった。一方, イオンの衝突断面積は極めて希少であり, そのため, PIC-MCC 法による解析は Ar プラズマが主であった。

上記背景の中, Denpoh と Nanbu[3]は弾性衝突に加え, 吸熱反応を伴うイオン-分子間反応衝突モデル(所謂 DNT[4])を構築。それを CF₄ CCP の PIC-MCC シミュレーションに適用し, 加速されたイオンによる反応がシース中で顕著に生じることを示した。更に, 彼らは DNT に発熱反応, および, 長距離の電荷交換衝突を組み込んだモデル DNT+に拡張した[5]。ただし, DNT および DNT+ の適用対象は無極性分子のみである。

受賞論文[6]では, Average Dipole Orientation 理論[7, 8]を長距離衝突に拡張して DNT+に組み込み, H₂O のような極性分子にも対応する新たなイオン-分子間衝突モデル DNT+DM を提案。分子型に依らない様々なイオン-分子間衝突に対する断面積セットの生成を可能にした。PIC-MCC 法のもう一つの課題を打破する DNT+と DNT+DM は既に応用が始まっており[1,9], また, シミュレーションに限らず, 計測されたイオン衝突断面積の解釈[5,6]や実験前の検討にも利用し得る。

【謝 辞】 DNT および DNT+の開発に際し御指導を賜りました東北大学流体科学研究所 南部健一名誉教授に深謝申し上げます。

【文 献】 [1] J. S. Kim, K. Denpoh, M. Anderson, and M. Matsukuma, Proc. 45th Int. Symp. Dry Process, 2024, P-34. [2] 例えば, LXCat [<https://nl.lxcat.net/home/>]. [3] K. Denpoh and K. Nanbu, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 1201 (1998). [4] Z. Lj. Petrović, *Using Quantemol to make more complete initial sets for swarm data normalization of cross sections*, ESCAMPING, Glasgow, 2018. [5] K. Denpoh and K. Nanbu, J. Vac. Sci. Technol. A **40**, 063007 (2022). [6] K. Denpoh, T. Kato, and M. Matsukuma, J. Vac. Sci. Technol. A **42**, 053002 (2024). [7] T. Su and M. T. Bowers, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **12**, 347 (1973). [8] T. Su and M. T. Bowers, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **17**, 211 (1975). [9] K. Denpoh, J. S. Kim, M. H. Anderson, and M. Matsukuma, Jpn. J. Appl. Phys. **64**, 04SP65 (2025).