

応用物理学会関西支部 平成 25 年度第 1 回講演会

「関西のプラズマ・エレクトロニクス研究
の現状と若手からの発信」

主 催：応用物理学会関西支部

日 時：2013 年 6 月 13 日(木) 13:00 ～ 18:00 (懇親会 ～ 20:00)

場 所：京都大学桂キャンパス ローム記念館および船井哲良記念講堂



The Japan Society of Applied Physics

プログラム

「関西のプラズマ・エレクトロニクス研究の現状と若手からの発信」

【講演会】

開会（於：ローム記念館）

13:00～13:05 開会の辞

応用物理学会関西支部 支部長（大阪大学） 河田聡

13:05～13:10 京都大学桂キャンパスのご紹介

応用物理学会関西支部 支部幹事（京都大学） 酒井道

第1部：講演の部（於：ローム記念館）

13:10～13:30 O-1 プラズマを用いた半導体および医療材料プロセス

大阪大学 浜口智志

13:30～13:50 O-2 グロー放電プラズマ中における

単層カーボンナノチューブ混合微粒子の成長

京都工芸繊維大学 林康明

13:50～14:10 O-3 アーク放電を用いた合金ナノ粒子分散

カーボンナノホーンの一段合成

京都大学 佐野紀彰

14:10～14:30 O-4 プラズマ応用：微細加工から航空宇宙推進まで

京都大学 斧高一

（14:30～14:40 休憩）

14:40～15:00 O-5 帯電微粒子水による室内有害物質の抑制

パナソニック株式会社 須田洋

15:00～15:20 O-6 微小重力環境における微粒子プラズマの実験

京都工芸繊維大学 高橋和生

15:20～15:40 O-7 魔法の水？ プラズマ処理水を用いた殺菌消毒法

大阪大学 北野勝久

15:40～16:00 O-8 液体が関与するプラズマの生成・応用・理解・設計

大阪市立大学 白藤立

（16:00～16:10 船井哲良記念講堂へ移動）

第2部：ポスター発表の部（於：船井哲良記念講堂）

16:10～18:00 ポスター発表

関西のプラズマ・エレクトロニクス分野の研究者一同

※ポスター発表者は番号を確認の上、会場内のポスターボードへポスターの貼り付けをお願いします。以下題目には第一著者のみ記しております。

<材料・ナノサイエンスへのプラズマプロセス>

P-1 配向カーボンナノチューブの成長過程の解析

京都工芸繊維大学 王 晁

P-2 垂直面発振レーザを用いたマイクロプラズマ中ネオン原子の吸収分光計測

京都大学 鳥井翔

P-3 高圧力流体中レーザーアブレーションによるナノ粒子創生

大阪大学 小泉仁人

P-4 ハロゲン化水素プラズマ中のイオン照射による Si 表面反応の解析

大阪大学 伊藤智子

P-5 電子ビーム励起プラズマを用いたアルミ合金の窒化膜生成

近畿大学 坂本風刀

P-6 有機色素を利用した低温プラズマ用インジケータ

株式会社サクラクレパス 森まり萌

P-7 RF マグネトロンスパッタ法による水素添加 ZnO 透明導電膜の作製

京都工芸繊維大学 高橋一輝

P-8 CH₄/H₂/C₄F₈ プラズマにより作製した金属微粒子表面における

カーボンナノチューブの観察

京都工芸繊維大学 黒田将成

P-9 回転攪拌式真空プラズマを用いた微粒子の表面改質

株式会社魁半導体 植野伸哉

P-10 大気圧 He プラズマジェットとヘキサメチルジシロキサンを用いた

SiO₂ 系薄膜の化学気相堆積

大阪市立大学 多賀陵佑

P-11 グライディングアーク放電の流量依存性と非平衡状態への遷移

株式会社魁半導体 北川貴之

P-12 アレイ化プラズマによる液面上での微粒子表面改質

株式会社魁半導体 北川貴之

P-13 局所雰囲気制御によるチャンバーレス Si 成膜技術

三菱電機株式会社 内藤皓貴

P-14 プラズマエッチングにおけるナノスケール表面ラフネスとリップル構造

京都大学 中崎暢也

P-15 プラズマスパッタリングによるシリコンナノワイヤ形成機構
京都大学 平野裕太郎

P-16 半導体デバイス表面に対するプラズマ誘起ダメージの数値解析
大阪大学 溝谷浩平

P-17 プラズマにより処理した $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 薄膜の表面構造と電気的特性
京都工芸繊維大学 石田拓也

P-18 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 薄膜の RF マグネトロンスパッタリング法による作製と
その抵抗スイッチング特性の評価
京都大学 山田昌樹

<溶液・バイオ分野へのプラズマ応用>

P-19 大気圧プラズマにより液中に導入される活性酸素種
大阪大学 谷篤史

P-20 三次元集積化マイクロソリューションプラズマを用いた金ナノ粒子の合成
大阪市立大学 上田淳、白藤立*)

P-21 歯への Er:YAG レーザー照射に伴う発光の分光計測
大阪市立大学 田代龍太郎

P-22 水溶液中パルス放電プラズマの時間分解発光分光計測
大阪市立大学 小倉悠平

P-23 電気二重層形成を考慮したプラズマ/液ナノ界面プロセスのモデル化と
シミュレーション
大阪市立大学 中村明寛

P-24 三次元集積化マイクロソリューションプラズマを用いた水中有機物分子
の分解
大阪市立大学 姫野勇大

P-25 大気圧窒素プラズマによる好熱性細菌の処理
京都工芸繊維大学 間野純平

<プラズマ・エレクトロニクスの新現象>

P-26 接触電離確率の光子援用熱電子発電素子効率への影響
大阪大学 鷹尾治樹

P-27 誘電体バリア放電プラズマアクチュエーターにおける誘起流れ
京都大学 鈴木惇也

P-28 表面波励起プラズマを用いた大型無電極電気推進機
京都大学 間友貴

P-29 ECR プラズマを用いたマイクロプラズマスラスタ
京都大学 森大輔

P-30 負透磁率空間を用いた高密度プラズマ生成及びマイクロ波伝搬
京都大学 中村嘉浩

P-31 メタマテリアル内の電磁界歪み形成とイメージング応用

京都大学 伊丹豪

P-32 大気中大気圧イオン性プラズマの密度測定

京都大学 西尾祐亮

【懇親会】 18:00～20:00（於：船井哲良記念講堂）

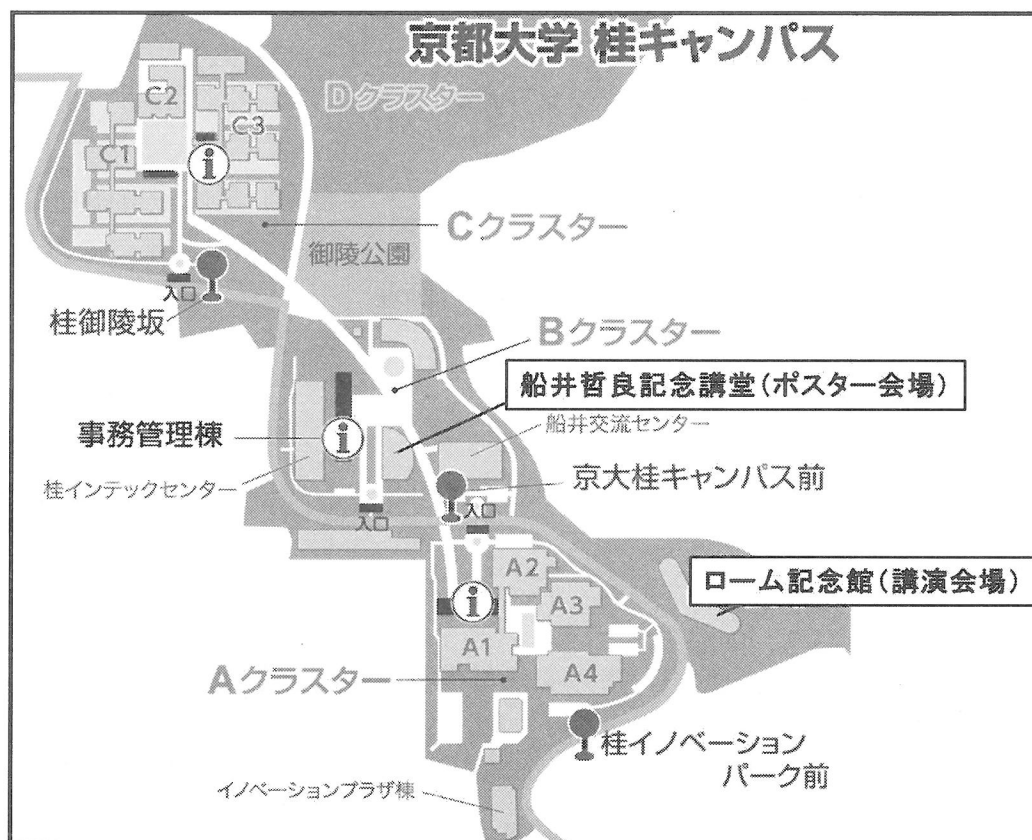
懇親会にて優秀なポスター発表について表彰します。

【会場案内】

（アクセス）阪急京都線桂駅より、京都市バス（西 6 系統）または京阪京都交通バス（20・20B 系統）桂坂中央行き乗車、バス停（京大桂キャンパス前、または桂イノベーションパーク前）にて下車。バス乗車時間は約 12 分。

（JR 桂川駅からもバスの運行があります。詳しくは以下をご覧ください。

http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/access/campus/map6r_k.htm



<講演会を開催する会場について>

京都大学桂キャンパスのご紹介

京都大学工学研究科 電子工学専攻¹、京都大学工学研究科 航空宇宙工学専攻²

酒井 道^{1*}、斧 高一²

*e-mail: osakai@kuee.kyoto-u.ac.jp

京都大学の桂キャンパスは、京都市の西部の丘陵地帯に位置し、直線距離にして最長で1 km ほどの大きさの敷地を持っています。このキャンパスは、京都大学の工学研究科およびその関連部門の研究活動の中心地と言えます。工学部の学部学生は、吉田キャンパスで全学共通科目や専門の基礎科目の講義・実習を受けた後、かなりの割合の学生が、研究室配属とともに桂キャンパスを研究の拠点とします。昨年度の物理系の移転を終え、多くの工学研究科の専攻の研究室が、この桂キャンパスに集まってきています。

キャンパス内には、工学研究科の各専攻の研究室・工学研究科の事務組織の他、桂モニュメントと呼ばれる時計塔を中心に、福利・保険管理棟、桂インテックセンター、エネルギーマネジメントセンター、船井哲良記念講堂・船井交流センター、ローム記念館等、研究活動を支える様々な設備が充実し（図1）[1]、学生への教育・教員と学生の研究活動を中心に、学内のみならず学外の研究者への研究の場のご提供・サポートも行っています。また、周囲には、（独）中小企業基盤整備機構の京大桂キャンパスベンチャープラザをはじめ、民間企業の施設も集まり、産学交流に適した研究開発環境が整っています。



図1. 桂キャンパス内の施設の概略説明図。

[1] <http://www.t.kyoto-u.ac.jp/ja/access/katsura>

口頭発表要旨

プラズマを用いた半導体および医療材料プロセス

大阪大学工学研究科

浜口 智志

*e-mail: hamaguch@ppl.eng.osaka-u.ac.jp

コンピュータチップ等に代表される半導体デバイスは、過去約50年にわたって、「ムーアの法則」に従い、驚異的な進歩を遂げてきた。この発展を支えてきたのは、シリコンを主原料とする材料の微細化技術であるが、デバイスのサイズが原子サイズに近づくにつれて、早晩、微細化の限界に突き当たることは明らかであり、したがって、微細化技術の追求による半導体デバイスの進歩は、終焉を迎えつつある。このため、微細化によらない半導体デバイスの高性能化が喫緊の課題となり、現在、新構造デバイスや、シリコン以外の材料を用いた各種デバイスの研究・開発が急ピッチで進められている。半導体加工プロセスの観点からいえば、今までは、シリコンとその酸化物・窒化物など、限られた種類の材料に対する詳細な研究が中心となっていて行われてきたが、今後は、これまで使われたことなかった材料のプロセス研究が、極めて重要な役割を果たすと考えられる。例えば、最近のMRAM技術の発展により、磁性材料の低ダメージ微細化プロセスへの要求は高いが、現在、磁性材料に対する効率的な反応性イオンエッチング(RIE)技術は存在せず、本質的に物理的スパッタリングを用いた加工によりデバイスが作成されている。

本講演では、こうした観点から、シリコン系から磁性材料を含めて、最近のプラズマプロセスの実験的・理論的研究の一端を紹介する。当研究グループは、ビーム照射実験と数値シミュレーション(分子動力学シミュレーション)を用いて、プラズマエッチングや薄膜堆積など、極めて強い非平衡条件下での表面反応プロセスを原子レベルで解析する研究を行っている。これらの研究手法と最近の研究成果を紹介する。

また、近年は、半導体加工技術による表面構造制御の空間スケールが10ナノメートル以下となり、低分子の大きさのレベルに到達している。こうした観点から、半導体技術を用いた医療デバイス・医療材料プロセスの可能性が注目を集めている。本講演では、当研究グループが、大阪大学医学部と共同で行った共同研究のうち、人工骨表面処理プロセスの成果についても、簡単に紹介する。

グロー放電プラズマ中における単層カーボンナノチューブ混合

微粒子の成長

京都工芸繊維大学工芸科学研究科 電子システム工学専攻

林 康明*、正木 康寛、山田 竜平

*e-mail: hayashiy@kit.ac.jp

カーボンナノチューブを作製する場合、反応空間中に微粒子として成長する方法と、基板上に成長する方法がある。前者には、アーク放電法、レーザー蒸発法、CVD（化学気相堆積）法があり、後者では CVD 法がある。グロー放電プラズマを利用するプラズマ CVD 法においては、後者の基板成長法によるのが一般である。プラズマ CVD 法では、高速電子によるラジカルの効率的生成、シース電界によるイオンの加速や成長配向化などの特徴を材料合成や加工に生かすが、同時にイオンダメージが材料に影響を与える。このため、基板上で多層カーボンナノチューブを配向成長することはできても、単層カーボンナノチューブ（SWNT）のプラズマ配向成長は特殊な場合を除き成功していない。

私達は、グロー放電プラズマ空間中に金属のクラスターを生成し、それを触媒として SWNT を成長することができることを報告している[1,2]。この方法は、熱 CVD により空間中に SWNT を作製する方法と基本的には同じである。しかし、グロー放電プラズマ中では微粒子は大きく負に帯電するため、反応空間中に長い時間捕捉されながら成長を続けることになる。こうして、長い SWNT を成長することが期待される。プラズマ中のイオンがシースで加速して炭素間の結合を切る可能性も考えられるが、基板上での配向成長の場合に比べてシースにおける電位差ははるかに小さく、条件が適当であれば SWNT は成長を続ける。一方、イオン加速を適当に制御すれば、構造的に屈曲した表面積の大きな SWNT を生成することも可能である。表面積の大きな SWNT は、スーパーキャパシタの電極、燃料電池電極に用いる白金触媒の担持体、水素貯蔵材料などとして応用できる。

本発表では、グロー放電プラズマ中で捕捉して成長した SWNT、プラズマ中でのイオンダメージの影響、作製された微粒子の比表面積について、結果の報告と考察を行う。

SWNT 成長に用いた、プラズマ - 熱フィラメント CVD 装置を図 1 に示す。フェロセンの蒸気を水素希釈エチレンと共に反応槽内に導入し、分解生成した鉄原子の凝縮により鉄クラスターが形成する。エチレンから生成した炭化水素ラジカルの炭素が一旦鉄クラスター中に吸収され、析出する過程で SWNT が成長する。作製した炭素微粒子の典型的な透過型電子顕微鏡写真を図 2 に示す。バンドル化した SWNT や、屈曲の多い複雑な構造の SWNT が観察される。プラズマ中での微粒子の捕捉については、捕集した微粒子量の分布、レーザー散乱光の分布、自己バイアス電圧の変化などから確認した。

図1. プラズマ-熱フィラメント CVD 装置

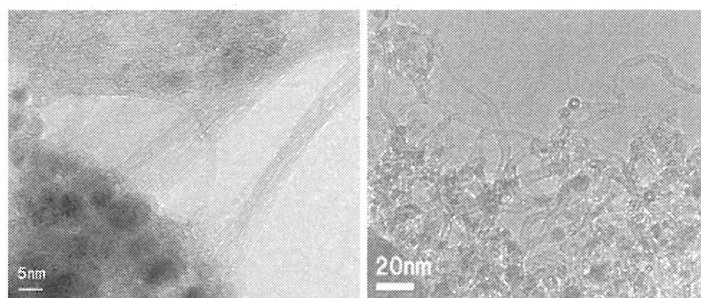
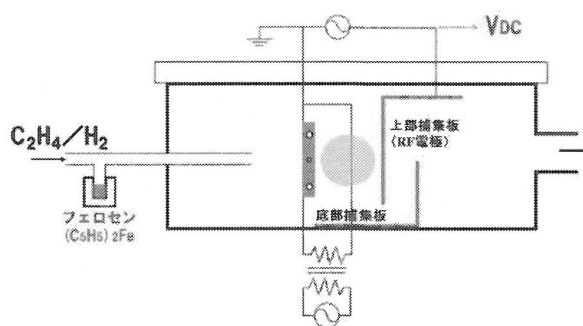


図2. プラズマ-熱フィラメント CVD 装置で作製した微粒子の透過型電子顕微鏡写真

図3に、プラズマ中の微粒子の電位 V を計算により見積もった結果を示す（電位基準はプラズマ）。微粒子は直径 $10\mu\text{m}$ の球状と仮定し、電子温度を 5eV 、イオン温度を 0.1eV とした。電位 V は微粒子の帯電量 Q から、 $V = Q/(2\pi\epsilon_0 d)$ の式より得られる（ d ：微粒子の直径）。帯電量 Q は、軌道運動制限プローブ理論の式と電子、正イオンと負帯電微粒子の電気的中性条件の式を連立して求めた。微粒子周辺にできるシース内でイオンの衝突が無いとした場合、微粒子に衝突するイオンのエネルギーは $e \cdot V$ となる。炭素間二重結合（ $\text{C}=\text{C}$ ）の結合エネルギーは 6eV ほどであるので、微粒子の電位 V が 6V 以上になると、SWNT に欠陥を誘起し屈曲の多い構造ができると推測される。SWNT に損傷を与えて表面積を大きくする後処理法があるが、本方法では成長中に表面積の大きな構造の SWNT を作製できる。なお、作製したままの状態での微粒子の比表面積を測定したところ、 $120\text{m}^2/\text{g}$ が得られた。

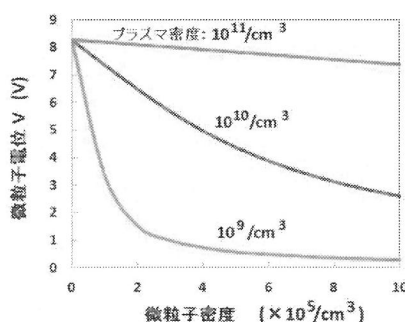


図3. 微粒子の電位と微粒子密度およびプラズマ密度との関係

- [1] Y. Hayashi, M. Imano, Y. Mizobata and K. Takahashi: Plasma Sources Sci Technol. 19, 034019 (2010).
- [2] Y. Hayashi, M. Imano, Y. Kinoshita, Y. Kimura and Y. Masaki: Jpn. J. Appl. Phys. 50, 08JF09 (2011).

アーク放電を用いた合金ナノ粒子分散カーボンナノホーンの一段合成

京都大学工学研究科 化学工学専攻

佐野 紀彰 *, 田門 肇

*e-mail: sano@cheme.kyoto-u.ac.jp

1. はじめに

金属ワイヤーを挿入した黒鉛電極を使用してガス導入水中アーク法により金属ナノ粒子分散カーボンナノホーン (Carbon nanohorns, CNH) を合成することができる[1]。その金属ナノ粒子のサイズや物性は合成時における金属組成に大きな影響を受けることがわかった。今回、Pd 合金を合成するときの混合成分の影響を報告する。

2. 実験

ガス導入水中アーク法の装置に使用する炭素陽極の軸に沿って穴を開け、そこに Pd とさらに別な種類の金属ワイヤー (Au, Pt, Cu, Fe, Ni, Ti, Mo, W, Nb) を挿入し、電流 80A でアーク放電を行なった。生成物は水面に浮遊する微粉末として得られた。生成物の構造を透過電子顕微鏡 (TEM)、X 線回折 (XRD)、ラマン分光によって分析した。組成についてはエネルギー分散 X 線分析 (EDX) および XPS によって分析した。

3. 結果

図 1 に生成物の TEM 像の例を示す。CNH に金属ナノ粒子が分散していることが分かる。TEM 観察により、Au が生成物に混入すると金属ナノ粒子の径が顕著に小さくなることがわかった。粒子径はその成分の沸点、融点、表面張力等の物性より傾向を予測できることがわかった (図 1 中の式 1)。さらに、XRD の分析結果より、金属の生成合金ナノ粒子内における含有率はその成分の沸点に依存することが明らかになった。

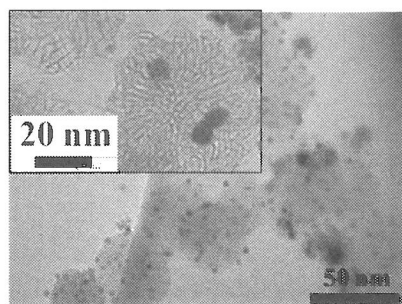


図 1. 生成物の SEM 像の例；高分解能度像は Pd-Pt 合金ナノ粒子分散 CNH を示し、低分解能像は Pd-Au 合金ナノ粒子分散 CNH を示す。

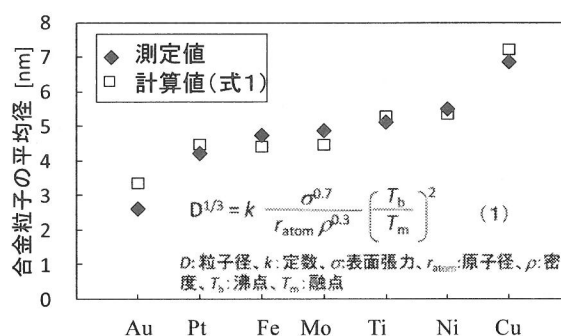


図 2. 7 種類の金属と Pd の合金のナノ粒子平均粒子径

[1] Sano *et al.*, J. Appl. Phys. **112**, 044301 (2012).

プラズマ応用：微細加工から航空宇宙推進まで

京都大学工学研究科 航空宇宙工学専攻

斧 高一

e-mail: ono@kuaero.kyoto-u.ac.jp

プラズマは今日、電力・産業機器や光源から、プラズマプロセス（薄膜形成、表面改質、微細加工）、プラズマディスプレイ、燃焼制御、電磁波制御、宇宙航行推進に至るまで様々な分野で用いられ、さらに最近ではバイオ・医療や流体制御分野の応用も議論されている。プラズマ応用の多くは、プラズマと接触する異種の相界面での相互作用（プラズマ・表面相互作用）が重要な役割を担い、プラズマと接する固体や液体の表面とその近傍における諸現象の機構解明と制御が求められる。本講演では、プラズマ微細加工とプラズマ推進・流体制御について筆者らの最近の研究を中心に紹介する（図 1）。

プラズマ微細加工におけるパターン寸法は今後数年で 10 nm レベルになり、許容される加工寸法精度は 1 nm 以下と原子層レベルの加工制御が必要となる。このような状況において、 $1 \times 1 \text{ nm}^2$ の基板表面に入射するイオンの数は $\sim 10^2 \text{ s}^{-1}$ 程度であり、プラズマと表面界面との相互作用の揺らぎの影響が顕著になる。プラズマナノ加工における表面ラフネスは、イオンの表面に対する入射角度

が垂直から斜めになると、無秩序な凹凸から周期的リップル構造に遷移する [1]。このような表面ラフネスの大きさや形状・周期構造は、イオン入射角度のみならずプラズマ暴露時間、イオン入射エネルギー、中性反応活性種とイオンの入射フラックス比などに依存する。

マイクロプラズマ推進機は小型衛星の軌道・姿勢制御に不可欠であるが、プラズマ源やプラズマ加速部の壁表面積と体積との比が大きく、表面でのプラズマ損失・エネルギー損失が大きい [2]。高効率のプラズマ推進には、これらの損失を抑制するプラズマ源と加速部の構造が求められる [3]。誘電体バリア放電 (DBD) プラズマアクチュエーターは、流体機械や航空機におけるアクティブな流体制御法として注目される。誘電体表面の帯電が表面近傍の電場に影響を及ぼし、加速されたイオンとガス原子分子との衝突によりガス流れが生じると推測されるが、プラズマ→流体のエネルギー変換効率は低い。

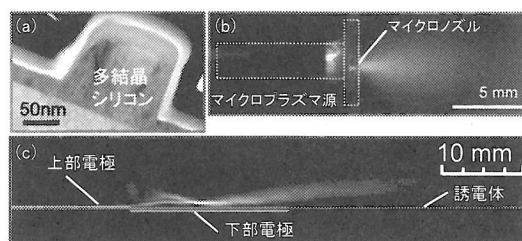


図 1. プラズマ応用: (a) プラズマ微細加工 (SEM 像)、(b) マイクロ波励起マイクロプラズマ推進機 (発光像)、(c) 大気圧誘電体バリア放電 (DBD) プラズマアクチュエーター (シュリーレン像)。

[1] H. Tsuda *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 08HC01 (2012).

[2] T. Takahashi *et al.*, Phys. Plasmas, **18**, 063505 (2011).

[3] Y. Takao *et al.*, J. Appl. Phys. **112**, 093306 (2012).

帯電微粒子水による室内有害物質の抑制

パナソニック（株） アプライアンス社 技術本部 ホームアプライアンス開発センター

須田 洋

*e-mail: suda.hiroshi@jp.panasonic.com

近年、室内環境における臭気、細菌、真菌、ウイルス、アレルゲン等の有害物質に対する関心が高まってきている。我々はこれまでに、従来のフィルターレーション方式の空気清浄機では除去出来ない、室内に付着した有害物質を抑制する技術開発に取り組み、帯電微粒子水を発生させる静電霧化装置を開発した。その開発した帯電微粒子水が室内に付着した有害物質を抑制することを検証し、空気清浄機をはじめとする様々な家電機器に静電霧化装置を搭載してきた。

今回、帯電微粒子水の発生原理（図1）、帯電微粒子水の物性（図2）、帯電微粒子水の室内に付着した有害物質を抑制する効果[1]について報告する。

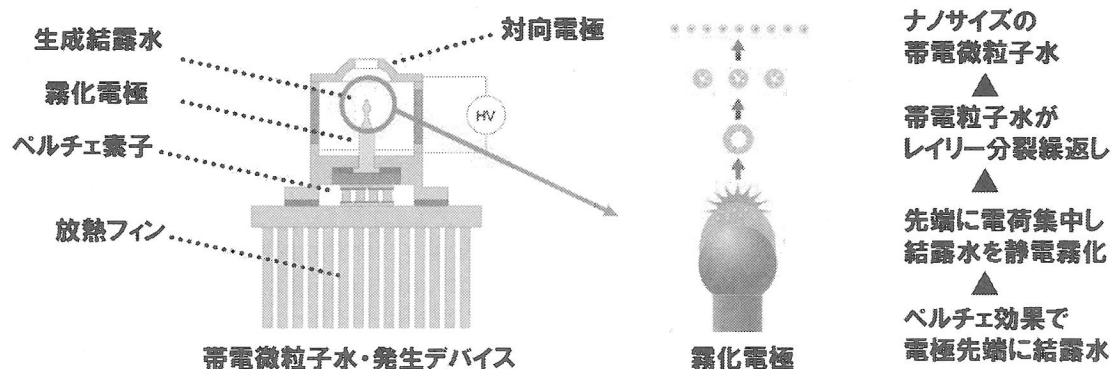


図1. 帯電微粒子水の発生原理

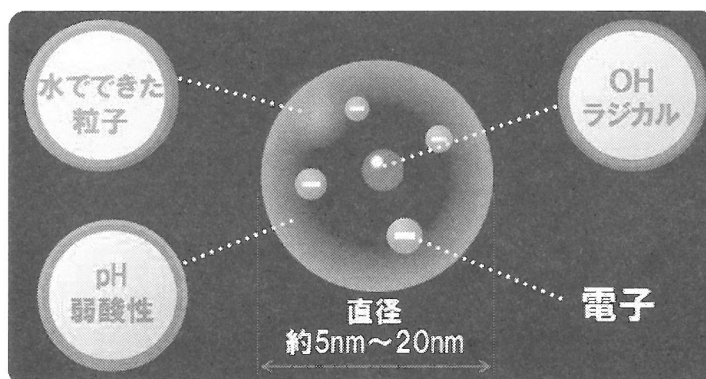


図2. 帯電微粒子水物性

[1] 山内俊幸、須田洋、松井康訓, *J.Aerosol Res.*,22(1),5-10 (2007)

微小重力環境における微粒子プラズマの実験

京都工芸繊維大学工芸科学研究科電子システム工学部門

高橋和生

e-mail: takahash@kit.jp

粒径が数 μm の微粒子を含む電離気体を微粒子プラズマ（ダストプラズマ）と呼ぶ。プラズマ中の電子とイオンの移動度の違いにより微粒子は帯電し、その間にはクーロン相互作用が働く。この相互作用により、微粒子は結晶物質の原子と同様の規則正しい配列を形成する。この規則正しい配列、クーロン結晶が発見されたのは 1994 年のことである[1]。クーロン結晶の構造には体心立方や面心立方など、通常物質の結晶と同様のものがあり、さらには格子の長さが数百 μm に達することから、CCD カメラと簡単な光学系を使って容易にその様子を観察できる。また、系の緩和時間は短く、例えば相転移を経て定常状態に達するまでを数秒程度で観察できるとされており、クーロン結晶が通常の結晶中での原子の振る舞いを理解するための優れた物質モデルになると期待されている。

プラズマ中で微粒子は、主に静電力、イオン粘性力、重力の均衡により決められる位置に分布する。地上の実験において、微粒子に働く重力の大きさは他の力の大きさと同程度（ $\sim\text{pN}$ ）であり、重力が微粒子の分布に与える影響は大きい。多くの実験では、微粒子の分布はプラズマからシースの中へと押し込められたかたちとなる。この電気的中性条件の成り立たない領域での微粒子の分布や形の歪んだクーロン結晶の構造の解析は容易ではなく、電気的中性条件を前提とする微粒子プラズマ物理のいわゆる理想系を求める声は大きい。理想的な微粒子プラズマの振る舞いを的確に捉え、それを荷電粒子系における現象の理解の一助とすることが望まれている。

微粒子の分布やクーロン結晶の構造に大きな影響を与える重力を排除するために、国際宇宙ステーション（ISS）における実験がドイツとロシアの共同プロジェクトとして行われている。本格的な実験が 2001 年より行われており、2014 年には欧州宇宙機関のプロジェクトとして新しい装置が ISS に設置される予定である。その装置ではガラス管内に円筒状のプラズマが生成され、主にその中での微粒子の流体的振る舞いが解析される予定である。この活動に日本の研究者が参加し、円柱状に分布する微粒子の構造解析が行われている。航空機を用いた日本独自の微小重力実験が行われており、微粒子の配列に与える重力の影響が明らかになっている。

[1] 例えば Y. Hayashi and K. Tachibana, Jpn. J. Appl. Phys. 33, L804 (1994).

魔法の水？ プラズマ処理水を用いた殺菌消毒法

大阪大学工学研究科¹、大阪府立産業技術総合研究所²、大阪大学理学研究科³

北野 勝久¹、井川 聡²、谷 篤史³

*e-mail: mail@plasmabio.com

大気圧プラズマを人体組織へ照射して医療行為を行うプラズマ医療 (Plasma Medicine) と呼ばれる研究分野は世界的に高い注目を集めている。我々はその中でも生成した化学活性種により人体に付着した有害な微生物を不活化するプラズマ消毒の研究を主に進めている。患部へ直接的にプラズマを照射して評価する *in vivo* 研究がほとんどであるが、人体は濡れ環境であるために液体に対する殺菌が重要であると考え、これまで *in vitro* を中心に液中活性種診断や分子生物学的な手法などにより液体の殺菌機構の解明から進めてきた。残念ながら世界的にはプラズマをブラックボックスのように使っている場合が多く、「プラズマを当てたら怪我の治りが早くなった」などと、まるで魔法の道具のような使われ方をしているのが散見される。可能性はあるかもしれないが、作用機序を詳細に調べなければサイエンスとなり得ない上に、医療機器として認可が下りる可能性も低い。

図 1 に示す LF プラズマジェットと呼ぶ大気圧低温プラズマ装置を独自に開発し[1]、指で触れられる程度のプラズマを安価で簡便な形で製作することができた。このようなプラズマ源を、大阪府立産業技術総合研究所、大阪大学理学部、東京理科大学、がんセンター東病院、鶴見大学歯学部、筑波大学、関西大学、(株) 吉田製作所、(株) 島津製作所、(株) 日産化学工業などに提供して共同研究を行うことで幅広い観点から研究を進めてきた[2]。

その中でも最もオリジナルな成果は、プラズマ殺菌技術に関するものであり、液中の殺菌において、pH を 4.7 以下に調整することで D 値が 1/100 と劇的に効果が高まる「低 pH 法」を開発し[3]、歯科や外科への臨床応用に向けた研究を進めている[4]。この低 pH 法は体液の pH が中性 (7.35 ± 0.05) であるためにプラズマ消毒では必須の技術と言える。

低 pH 法は液中でのスーパーオキシドアニオンラジカル (O_2^- : 活性酸素の 1 つ) の酸解離平衡 ($pK_a = 4.8$) により、ラジカルが電氣的に中性化することで細胞内への浸透性が増す現象を利用しており、DNA ダメージではなくタンパク質の酸化・変性により不活化を行っていると考えられている。プラズマ直接照射による消毒では、極めて反応性が高い電子が人体に予期しない副作用を生

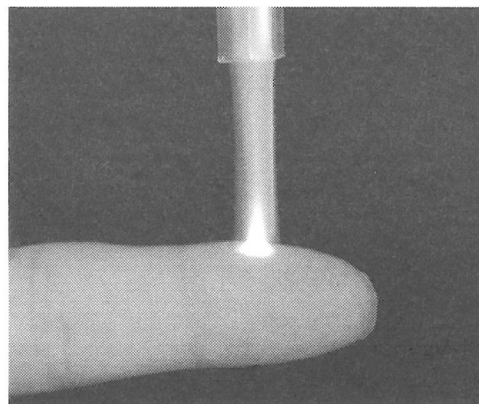


図 1 LF マイクロプラズマジェット

み出す恐れがあるが、殺菌に必要な活性種を選択的に供給できるラジカルジェットやプラズマを照射した水（プラズマ処理水）による間接照射は医療装置として実用化する上で安全性を担保しやすい。

本研究では、菌液にプラズマを照射するのではなく、純水へプラズマを照射後、一定時間をおいてから菌液と混ぜることでプラズマ処理水の殺菌持続性を評価した。図2に示す様に殺菌力は時間とともに指数関数的に減少するが、その半減時間が液体・固体状態にかかわらず温度に依存することが判明した（図3）[5]。一般的に殺菌力は殺菌化学種の濃度に比例するため、図3は殺菌因子の半減時間を示している。温度依存はアレニウスプロットに乗っており、活性化エネルギーは110kJ/mol程度であった。この結果は、室温では分オーダーの失活するが、氷冷程度にすることで減衰速度を低下させ、数時間程度と病院内で消毒処置に必要な時間を確保することができる。また、冷凍することにより数週間（-35℃）～700年（-85℃）にわたって保存が可能であり、低温で保存することともできる。このようにプラズマ処理水を冷蔵・冷凍する技術は臨床応用の技術として価値が高い技術と言える。ESR（電子スピン共鳴法）による液中の $O_2^{\cdot-}$ を測定したところ、殺菌力と同じ時間減衰を示した。

高濃度のプラズマ処理水を生成することにも成功しており、希釈して殺菌力を評価したところ、その原液は3000桁以上の菌数減少が可能であることが判明した。この殺菌力は劇薬である過酸化水素100%相当以上であるにもかかわらず、体温程度では瞬時（～秒）に活性が失活してしまう特徴がある上、低pH法を用いなければ殺菌力は発揮されないため、人体の特定の表層部位のみの消毒に用いても生体為害性は少ないと期待される。外科や歯科での応用を目指して共同研究を進めている。

- [1] 北野勝久、応用物理学会誌、4月号、(2008)。日本国特許第4677530号。
- [2] 北野勝久、現代化学、7月号、(2009)。北野勝久、クリーンテクノロジー、2月号、(2013)。
- [3] S. Ikawa, Plasma Process. Polym., 7, 1, pp.33, (2010)。日本国特許第4408957号。
- [4] H. Yamazaki, T. Ohshima, et al., Dental Mat. Journal, 30, 384 (2011)。
- [5] 北野、井川、特願2012-103800。

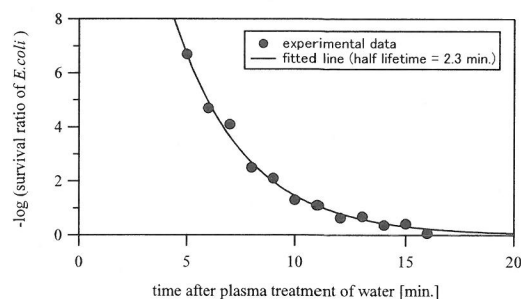


図2 殺菌力の時間変化。一定時間プラズマ処理水を室温で静置した後に菌液と混ぜて殺菌力（何桁殺菌ができるのか）をプロットした。

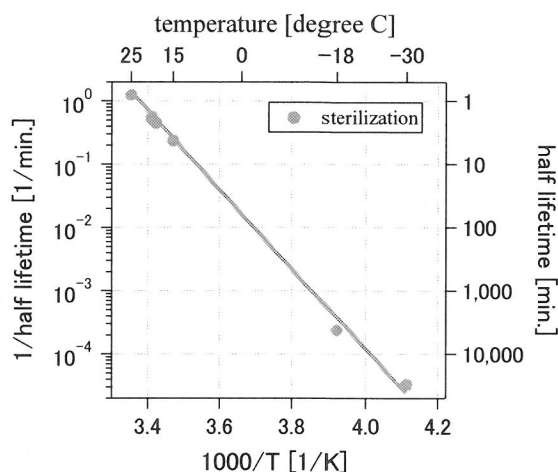


図3 プラズマ処理水を用いた殺菌力の半減時間の温度依存。

液体が関与するプラズマの生成・応用・理解・設計

From Plasma Chemistry Toward Plasma Electrochemistry

大阪市立大学大学院工学研究科 白藤 立

1. はじめに

近年、液体が関与するプラズマ(以降、液体関与プラズマ)が注目されており、水浄化、各種物質の合成や処理、滅菌などへの応用研究が行われている[1-7]。また、プラズマ医療の分野も近年の展開がめざましい分野であるが[8]、水がその70%を占める生体処理対象とすることから、医療用プラズマ技術も液体関与プラズマ技術のひとつであるといえるだろう。減圧のプラズマに慣れ親しんだ者が、こうした液体関与プラズマを見ると、新規な研究・開発を始めているように見えるが、こうした液体関与プラズマの研究はかなり以前から行われている。

電気工学の分野では、高電圧機器に用いられる絶縁液体中での絶縁破壊の研究が1970年代に始まっている[9-11]。この頃の研究の主目的は、高電圧機器内での放電の抑制であったが、水中の気泡内での放電を積極的に利用しようとする試みも、この頃に既に報告されている[12]。一方、電気化学の分野では、水の電気分解実験において、電極近傍に発光が見られることが1789年に報告されている。しかし、この時点では発光の起源が電氣的放電であるとは認識されておらず、1844年になってFizeauとFoucaultが初めて発光の起源を電氣的放電に帰着した。1958年には、溶液/気相/電極という構造で、気相グロー放電を溶液と電極間に発生させ、主に溶液中に生成物を得ようとするグロー放電電解法(Glow Discharge Electrolysis; GDE)や電解質陰極大気圧グロー放電(Electrolyte Cathode Atmospheric Glow Discharge; ELCAD)という手法が提案されている[13, 14]。

19-20世紀に研究されていたこのような液体関与プラズマの研究・開発を21世紀になって行うことの意義は何であろうか。液体関連プラズマが初めて報告された当時と比べると、こうした液体関与プラズマ生成に必要な基盤技術である電源技術、診断技術、モデル化技術がかなり発展している。当時はできなかったことが可能になると期待されることがその意義の一つであると考えている。例えば、生成においては、SiではなくSiCを用いたパワーデバイスの登場により、これまで未開拓であった、時間領域、周波数領域における液中放電も可能となるであろう。診断においては、媒質によっては適用困難な場合もあるが、減圧プラズマの診断で培われた技術が利用可能であろう。また、社会の要

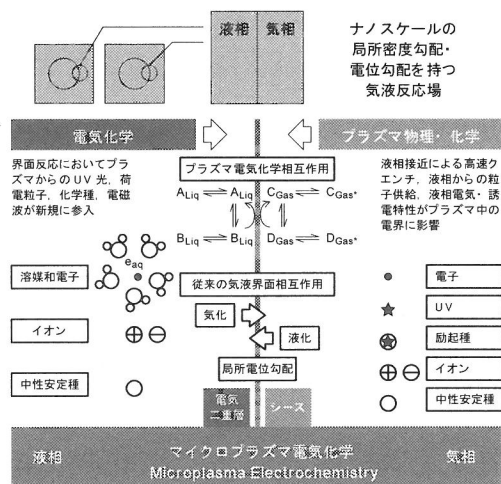


図1. プラズマエレクトロケミストリーの概念図。

請が利便性追求型から安心・安全性追求型にシフトしたことにより、液体が関与する場合が多い環境浄化、リサイクル、農業、医療などの領域でのプラズマの活躍が期待できることも、重要な意義の一つであると考えている。

図1に示したような反応場モデルは、電気化学屋によって既にGDEやELCADの分野で提案されているものであるが、改めてプラズマ屋の視点で詳細に検討・理解することにより、新学理・新応用につなげられるのではないかと考えている。本講演の英題として、"Toward Plasma Electrochemistry"としたが、プラズマで用いられるデバイ長などの概念は、電気化学から来たものであるから、むしろプラズマ分野と電気化学の再融合と考えた方がよいかもしれない。

本講演では、まず、こうした液体が関与するプラズマについて、既に先行している「生成と応用」を概観する。現状では、試行錯誤が繰り返されているが、この「応用」が将来行き詰まらないためには、プロセスを工学的に「設計」できる状態にまで「理解」する必要がある。そこで、後半では「理解」の現状と今後の展望を述べたい。

2. 生成と応用

液体が関与するプラズマの生成様式として、大きく二つに分けられる。一つは、液体と接する気相が時空間的にマクロなスケールで既に形成されており、その気相中でプラズマが生成される(間接型)。もう一つは、

液体中での絶縁破壊によってプラズマが生成される(直接型)。

前者は、大気圧に近い状態の気相プラズマが液体と接している状態である。後者は、高電界の液中での荷電粒子のドリフトによる液温上昇が液体密度の減少を誘発し、密度減少が正帰還状態となることがトリガーとなる。媒質密度低下によって、媒質中の電子が電子衝突電離を起こし得るエネルギーまで加速されればプラズマが生じる、と考えられている[7]。

近年、前者、後者ともに水浄化やナノ材料合成等の応用が盛んに報告されるようになった。講演では、その例を紹介する。ただ、そのメカニズムについては、まだ十分に理解されているとはいえない[1-8]。現状では、かつての気相プラズマがそうであったように、電圧、周波数、パルス幅、液体 pH、液体媒質の種類など、人間が操作可能なパラメータを絨毯爆撃的に走査し、収率を上げる条件を見出すという状態であると思われる。この後の項では、筆者らが携わっている前者の間接型についての理解の状況と提案を述べたい。

後者の直接型については、筆者が十分に述べることができないが、現象論的には古くからの知見がある[9-11]。しかし、多くが絶縁破壊電圧等の外部パラメータに関する知見であり、気相プラズマのように電子増倍の状況をモデル化できるほどの状態ではない。これを可能にするためには、気相で行われていたスウォーム実験のような実験を液中で行う等の仕事が必要であると考えられる。

3. 理解

間接型では、気相から供給される光を含む粒子種が液面に作用するという描像であるため、従来の固体を境界条件とするプラズマとの類似性がありモデル化がしやすいと考えている。しかし、留意しなければならない差異もある。筆者が考える重要な差異は以下の2点である。(1) 気液界面が気固界面のように一本線で区切ることができるほどシャープな密度勾配になっていないため、サブサーフェイスと呼ばれる領域の影響が気固界面よりも顕著に現れる。(2) 液体中の荷電粒子は液体外部、或いは内部のビルトインポテンシャルによって動く。

前者の気液界面の物質収支については、Henry の法則という旧来の描像がある。しかし、安定分子以外の電子、ラジカル、イオンが関与するプラズマとの界面については、ナノスケールの密度勾配を有する空間中の物質輸送としてとらえなければならないと考えられる。

後者については、電気二重層の形成を念頭に置かねばならないと考えられる。特に、液中ナノ粒子や菌などの処理を期待する場合、それらは一般に帯電している。従って、良く考えておかなければ、期待とは裏腹

に処理対象物が液面に顔を出さないような電界分布になる可能性もある。但し、きちっと理解すれば、制御にも使えろと考えられる。講演では、こうした事例について実例や予測を交えて紹介し、今後どのようなことを明かにしておく必要があるか、まだ使われていない電磁場要素を使う可能性は無いのか[15]、レーザ誘起液中プラズマ[16]のプロセス応用可能性、等について議論したい。

参考文献

- [1] B. R. Locke, M. Sato, P. Sunka, M. R. Hoffmann and J. S. Chang: Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 882.
- [2] O. Takai: Pure Appl. Chem. 80 (2008) 2003.
- [3] 安岡康一: 電気学会論文誌 A 129 (2009) 15.
- [4] P. Bruggeman and C. Leys: J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 053001(28pp).
- [5] 電気学会調査専門委員会編: 電気学会技術報告 第 1224 号 (電気学会, 2011).
- [6] Y. I. Cho, A. Fridman and Y. Yang: Plasma Discharge in Liquid: Water Treatment and Applications (CRC Press, 2012).
- [7] Eds. V. I. Parvulescu, M. Magureanu and P. Lukes: Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids (Wiley-VCH, 2012).
- [8] A. Fridman and G. Friedman: Plasma Medicine 2nd Ed. (Wiley, New York, 2013).
- [9] 電気学会調査専門委員会編: 電気学会技術報告 (II 部) 第 242 号, 第 297 号, 第 383 号, 第 454 号 (電気学会, 1987, 1989, 1991, 1993).
- [10] 吉野勝美, 山下久直, 鎌田謙, 室岡義広: 液体エレクトロニクス (コロナ社, 1996).
- [11] Ed. V. Y. Ushakov: Impulse Breakdown of Liquids (Springer-Verlag, 2007).
- [12] 堀井憲爾: 電気学会放電研究会資料 ED-73-22 (1973) 1.
- [13] A. Hickling: Modern Aspects of Electrochemistry Vol. 6 (Plenum Press, New York, 1971) Chap. Electrochemical processes in glow discharge at the gas-solution interface, p. 329.
- [14] P. Mezei and T. Cserfalvi: Appl. Spectrosc. Rev. 42 (2007) 573.
- [15] 浅井滋生: 入門材料電磁プロセッシング (内田老鶴圃, 2000).
- [16] R. Noll: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (Springer-Verlag, 2012).

ポスター発表要旨

<材料・ナノサイエンスへのプラズマプロセス>

P-1 配向カーボンナノチューブの成長過程の解析

王峴、林康明

京都工芸繊維大学工芸科学研究科

RF プラズマ支援 DC プラズマ CVD 法により、水素 (H_2)、メタン (CH_4) を用いて鉄基板上に配向カーボンナノチューブを作製し、その成長過程を解析した。今回分かったことは、1. 水素プラズマによる前処理過程において、触媒金属基板の表面に小さい球状粒子が生成しており。そこからカーボンナノチューブが成長すると考えられる。2. CNT 成長開始後、CNT の成長速度が徐々に遅くなり、CNT の直径が小さくなる変化が見られた。

P-2 垂直面発振レーザを用いたマイクロプラズマ中

ネオン原子の吸収分光計測

鳥井翔、片山光一、妻鹿宏明、藤井恵介、四竈泰一、蓮尾昌裕

京都大学大学院工学研究科機械理工学専攻

垂直面発振レーザを用いて、マイクロプラズマ中ネオン原子の $1s_2$ - $2p_4$ 遷移(波長 667.828 nm)に対して 2-30 kPa の圧力範囲で吸収分光計測を行った。得られたスペクトルに対してフォークト関数でフィッティングを行ったが、ドップラー幅とローレンツ幅をフリーパラメータとしたフィッティングではガス温度の推定精度が悪くなった。一方、フリーパラメータをドップラー幅とシュタルク幅にしたフィッティングでは精度が向上し、ガス温度の圧力依存性を確認できた。さらに、シュタルク幅から電子密度を評価した。

P-3 高圧力流体中レーザーアブレーションによるナノ粒子創生

小泉仁人¹⁾、クリニッチ・セルゲイ²⁾、清水禎樹³⁾、伊藤剛仁¹⁾

¹⁾大阪大学工学研究科、²⁾東海大学創造科学技術研究機構、³⁾産業技術総合研究所

高圧力流体中レーザーアブレーションが形成する空間は、レーザー誘起プラズマと高圧力流体との融合が図れる特徴豊かな反応空間である。本研究では、高圧力流体の圧力や温度がナノ粒子生成に与える影響を高圧力二酸化炭素雰囲気における Sn アブレーションを対象に調査した。粒子の性質・生成速度および粒子生成場の進行速度は、溶媒温度一定の元、圧力に依存するという傾向が現在までに得られており、詳細と共に報告する。

P-4 ハロゲン化水素プラズマ中のイオン照射による Si 表面反応の解析

伊藤智子、唐橋一浩、浜口智志

大阪大学工学研究科

半導体製造プロセスにおける poly-Si エッチングではハロゲン化水素プラズマが広く使用されている。これまで、ハロゲン活性種と Si 表面の反応は調べられてきたが、より高精度な加工技術の開発には、ハロゲンイオン以外の活性種、例えば、水素イオンおよび Si を含んだエッチング生成物といった活性種と Si 表面との反応の評価が重要となってきた。今回、我々は活性種を独立に制御し基板に照射可能な質量分離イオンビーム装置を用い、水素イオンおよび ハロゲン化シリコンイオン(SiCl_x^+)を Si に照射する実験を行ない、表面反応の評価を行った。

P-5 電子ビーム励起プラズマを用いたアルミ合金の窒化膜生成

坂本風刀、武村祐一朗

近畿大学総合理工学研究科

アルミ合金は加工性、表面処理性が高く幅広い分野に用途を広げている。また、AlN は熱伝導性、電気抵抗率が高く、ヒートシンク部材、半導体基板などに利用されている。

本研究では、高密度窒素プラズマを生成することで、アルミ合金表面に短時間での窒化膜生成を目的とする。電子ビーム励起プラズマ (EBEP) は、電子ビームを入射することで、窒素分子を高効率で電離・解離することができる。EBEP を用いて、A5052 合金の窒化膜生成及び、分析結果について発表する。

P-6 有機色素を利用した低温プラズマ用インジケータ

森まり萌¹⁾、大城盛作¹⁾、中村慶子¹⁾、伊藤征司郎¹⁾、井原辰彦²⁾

¹⁾株式会社サクラクレパス、²⁾近畿大学工学部

低温プラズマ技術は半導体製造技術をはじめ高分子材料の表面改質、滅菌処理等の分野に定着し、技術的にも成熟している。しかし、プラズマによる表面への作用効果を簡便に、しかもプラズマ処理面での効果の偏りを診断できる手法は見当たらない。そこで我々は、低温プラズマと接触させると、その作用を定量的色調変化によって簡便に検知・判定できるプラズマ診断用インジケータを開発したので報告する。

P-7 RF マグネトロンスパッタ法による水素添加 ZnO 透明導電膜の作製

高橋一輝、藤原裕也、林康明

京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科

ZnO はその資源的豊かさから、高価な ITO に代わる新たな透明導電膜として期待されている。本研究ではスパッタ法を用いてガラス基板上に ZnO 薄膜を堆積させた。その際に微量の水素ガスを混合させることで水素添加を行い、導電性の向上を図った。さらに、水素添加による結晶性低下を補う目的で薄膜の積層化を行った。その結果、結晶性および電子密度の両者が増加し、無添加の場合と比較して導電性は約 3 倍に向上した。

P-8 CH₄/H₂/C₄F₈ プラズマにより作製した金属微粒子表面における

カーボンナノチューブの観察

黒田将成¹⁾、高橋和生¹⁾、西尾弘司²⁾

¹⁾京都工芸繊維大学工芸科学研究科電子システム工学専攻、

²⁾京都工芸繊維大学工芸科学研究科数理・自然部門

LSI チップを積層する 3 次元実装技術において、チップを貫通してビアを形成する TSV(Through Silicon Via : Si 貫通電極)技術が注目されている。TSV に用いられる材料として Cu や W などの金属が候補とされている。その一方で、高速化や省エネルギー化のために、高電流密度耐性、高熱伝導率の性質をもつカーボンナノチューブ(CNT)の応用が期待されている。CNT を TSV 材料として用いる際、ビアの底のみに堆積させた金属層から CNT を成長させることが想定される。本研究では、Ni 金属微粒子を触媒に用いて、RF プラズマ中での CNT の成長機構を解明することを目的とする。

P-9 回転攪拌式真空プラズマを用いた微粒子の表面改質

植野伸哉、曾根裕一、北川貴之、山崎光生、田口貢士
株式会社魁半導体

ナノ粒子等の微粒子材料は昨今の産業において重要な素材であり、用途としては各種溶液や材料との混合がある。混合に際しては微粒子表面の状態制御が大きな要素となり、プラズマによる表面処理は有力な候補である。本研究では水分を含まないプロセスを想定し、真空中で容器を回転させることで微粒子を攪拌しながらプラズマ処理することで微粒子表面の均一な表面改質を試みた。

P-10 大気圧 He プラズマジェットとヘキサメチルジシロキサンを用いた

SiO₂ 系薄膜の化学気相堆積

多賀陵佑¹⁾、宇佐大輔²⁾、田中健司¹⁾、村治雅文¹⁾、白藤立¹⁾

¹⁾大阪市立大学大学院工学研究科電子情報系専攻、²⁾ユニチカ株式会社

一般的に減圧下で行われる SiO₂ 系薄膜の化学気相堆積を、大気圧 He プラズマジェットを用いて行った。原料はヘキサメチルジシロキサンを用いた。作製した薄膜の表面には微粒子の生成が見られたが、プラズマジェットと原料供給ノズルの位置関係を制御することにより、その生成量を抑制することができた。また FTIR を用いた薄膜の組成分析や AFM を用いた表面形状測定などを行った。その詳細について報告する。

P-11 グライディングアーク放電の流量依存性と非平衡状態への遷移

北川貴之、田口貢士

株式会社魁半導体

低温状態の大気圧プラズマを用いたプロセスは、基材の表面改質や洗浄等、既に広く利用されている技術である。低温状態のプラズマは、生成の容易なアーク放電のような高温のプラズマ源から低温で熱的に非平衡な状態を取り出すことが可能である。本研究では、アーク放電にガス流を導入することで生成されるグライディングアーク放電を用いて低温プラズマの生成を試みた。発光分光を用いて分子温度を算出し、流量との依存性を検討した。

P-12 アレイ化プラズマによる液面上での微粒子表面改質

北川貴之¹⁾、田口貢士¹⁾、酒井道²⁾

¹⁾株式会社魁半導体、²⁾京都大学工学研究科

ナノ粒子などの微粒子を液中に分散させる用途は、これまで界面活性剤を用いることで成されてきた。この界面活性剤の果たす役割を大量処理が可能な大気圧プラズマによる表面処理を用いて代替できれば環境面やコスト面での改善が期待できる。しかし、微粒子は膨大な表面積をもつため均一な表面処理が難しかった。本研究では液面電極を用いた誘電体バリア放電をアレイ化する事で処理面積を飛躍的に拡張し、処理効率の向上を図った。

P-13 局所雰囲気制御によるチャンバーレス Si 成膜技術

内藤皓貴、村上隆昭、紺野伸顕、吉田幸久、福本宏
三菱電機株式会社

プラズマプロセスはエレクトロニクス機器製造に不可欠な技術である一方、一般に真空装置を用いるため、高コスト、長い処理時間という課題があった。このような背景の下、我々は BEANS プロジェクトにおいて大気圧プラズマによる大気開放下での Si 成膜技術開発を行なった。局所雰囲気制御により不純物 10 ppm 以下の清浄環境を実現し、特殊材料ガスを用いない大気圧プラズマ化学輸送法と組合せてチャンバーレス Si 成膜を実現した。

P-14 プラズマエッチングにおけるナノスケール表面ラフネスとリップル構造

中崎暢也、鷹尾祥典、江利口浩二、斧高一
京都大学大学院工学研究科

半導体集積回路デバイスの高機能化・高精度化に伴い、半導体材料の加工寸法が 10 nm の領域になると、作製した微細構造内の Line Edge/Width Roughness といった表面ラフネスが原子スケールで問題となってくる。本研究では、 $\text{Cl}_2/\text{HBr}/\text{O}_2$ プラズマによる Si エッチングを対象として、プラズマ・固体表面相互作用に関わる実験・シミュレーションの両側面から、表面ラフネスやイオン斜め入射時に現れるリップル構造の形成機構の解明とその抑制・制御法の確立を目ざしている。

P-15 プラズマスパッタリングによるシリコンナノワイヤ形成機構

平野裕太郎、鷹尾祥典、江利口浩二、斧高一
京都大学大学院工学研究科

近年、太陽電池、熱電変換素子、集積回路、燃料電池等さまざまな分野でナノワイヤ技術の応用が注目されている。ナノワイヤ技術を実用化するためにはナノワイヤを大量生産する技術が不可欠であるが、ナノワイヤを大面積基板上に生産できる効率的な手法は現時点で考案されていない。本研究では、プラズマスパッタリングにより、シリコンナノワイヤの大面積基板上への効率的な合成を実現することを目ざしている。

P-16 半導体デバイス表面に対するプラズマ誘起ダメージの数値解析

溝谷浩平、礪部倫郎、浜口智志
大阪大学大学院工学研究科

近年の半導体デバイスの微細化に伴い、プラズマプロセスによる半導体デバイス表面へのダメージが問題となっている。そこで本研究では、分子動力学(MD)シミュレーションを用いてプラズマと物質ナノ界面との相互作用について評価した。発表ではCMOSトランジスタのゲート加工プロセスやマルチゲート FET のエッチングにおけるダメージ形成メカニズムについて述べる。また、クラスターイオンビームによる低ダメージ加工についても紹介する。

P-17 プラズマにより処理した $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 薄膜の表面構造と電気的特性

石田拓也¹⁾、高橋和生¹⁾、中村敏浩²⁾

¹⁾京都工芸繊維大学工学科学研究科電子システム工学専攻、

²⁾大阪電気通信大学工学研究科先端理工学専攻

単一セルが遷移金属酸化物の絶縁体、または半導体の材料を金属電極で挟んだキャパシター構造をもつReRAM が次世代不揮発性メモリーの候補として研究され、その製品化が進められている。近年、ReRAM の信頼性を裏付ける研究発表がされており、量産化に期待がかかる。その一方で、ReRAM に用いられる材料の加工等にプラズマプロセスが適用されることが予想される。そこで、誘導結合プラズマによる $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.3$, PCMO)薄膜のエッチングを試み、電気的特性及び表面化学組成についての評価を行った。

P-18 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 薄膜の RF マグネトロンスパッタリング法による作製と

その抵抗スイッチング特性の評価

山田昌樹¹⁾、中村敏浩²⁾

¹⁾京都大学大学院 工学研究科 電子工学専攻 プラズマ物性工学研究室

²⁾大阪電気通信大学 工学部 基礎理工学科

$\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (PCMO)をはじめとする多元系酸化物材料が示す電気パルス誘起抵抗変化を利用した Resistance Random Access Memory (ReRAM)が次世代の不揮発性メモリーとして期待されているが、抵抗スイッチングのメカニズムについては未だ不明な点が多い。本研究では、RF マグネトロンスパッタリング法により様々な圧力の条件で作製した PCMO 薄膜について、分光エリプソメトリーにより解析した光学特性と抵抗スイッチング特性との関係を調べ、抵抗スイッチングのメカニズム解明を進めた。

<溶液・バイオ分野へのプラズマ応用>

P-19 大気圧プラズマにより液中に導入される活性酸素種

谷篤史¹⁾、福井智¹⁾、井川聡²⁾、北野勝久³⁾

¹⁾大阪大学理学研究科、²⁾大阪産技研、³⁾大阪大学工学研究科

液中プラズマプロセスではプラズマにより液中に導入される活性種が主役となり、化学反応を引き起こす。よって、活性種の評価が液中プラズマプロセスの素過程の理解に欠かせない。本発表では、いくつかの典型的な接触・非接触状態の大気圧プラズマを用いて、酸素雰囲気中で液中に導入される活性酸素種（一重項酸素，オゾン，スーパーオキシドアニオンラジカル，ヒドロキシルラジカル）の違いについて紹介するとともに、脂質への影響についても議論する。

P-20 三次元集積化マイクロソリューションプラズマを用いた

金ナノ粒子の合成

上田淳，田中健司，村治雅文，白藤立

大阪市立大学大学院 工学研究科

従来の液中プラズマは針状電極間で生成されており，大容量の液体と比べてプラズマは極めて小さい。空孔がお互いに連結した多孔質誘電体内に気体と液体の混合媒質を導入し，外部からパルス電圧を印加することにより，液体と接するマイクロプラズマが多孔質体内に多数生成され，大容量化が可能となった。本発表では，その応用例の一つとして，塩化金酸水溶液を用いることによって金ナノ粒子を合成した結果について報告する。

P-21 歯への Er:YAG レーザー照射に伴う発光の分光計測

田代龍太郎、上田淳、田中健二、村治雅文、白藤立

大阪市立大学大学院工学研究科電子情報系専攻材料計測工学研究室

Er:YAG レーザーを用いた歯科治療において、臨床的に虫歯の再発が少ないことが知られている。本研究では、まずレーザーを歯に照射した際に滅菌効果があることを明らかにした。次に、その原因がレーザー誘起プラズマであると考え、歯にレーザーを照射した際の発光分光計測によりプラズマの生成の可能性を検討している。詳細については、ポスターで発表する。

P-22 水溶液中パルス放電プラズマの時間分解発光分光計測

小倉悠平、姫野勇大、田中健司、村治雅文、白藤立

大阪市立大学大学院工学研究科電子情報系専攻

連続した空孔を有する多孔質誘電体中に、水溶液と多数の微細気泡が混在する系において、気泡内にプラズマを発生させ、液中プラズマによるラジカル発生のメカニズムを探るため時間分解発光分光計測を行った。その結果、水分子から同時に生成されているはずのヒドロキシラジカルと水素原子の発光の時間変化が異なっていることがわかった。その詳細について、ポスターで発表する。

P-23 電気二重層形成を考慮したプラズマ/液ナノ界面プロセスのモデル化と

シミュレーション

中村明寛、野村彩乃、田中健司、村治雅文、白藤立

大阪市立大学 工学研究科 電子情報系専攻

液中プラズマにおいて、気相の活性種が初めに衝突する液相粒子は電気二重層の粒子である。そのため、電気二重層が液中プラズマのプロセスに影響を及ぼすと考えられる。本研究では電気二重層の計算モデルと誘電体バリア放電の計算モデルをカップリングさせることによって電気二重層が液中プラズマプロセスに及ぼす影響を調べた。その詳細についてはポスターで発表する。

P-24 三次元集積化マイクロソリューションプラズマを用いた

水中有機物分子の分解

姫野勇大、外田直也、田中健司、村治雅文、白藤立

大阪市立大学大学院工学研究科電子情報系専攻

水の浄化方法として、溶液中に存在する気泡内でプラズマを発生させて処理する方法が注目されている。従来の液中プラズマの処理方法は、プラズマの体積が小さいという問題点がある。この問題の解決策として、多孔質誘電体を用いた微小なプラズマを集積できる装置を開発した。この装置で、プラズマを発生させたところ、プラズマの体積を拡大でき、メチレンブルーを分解能力が向上したことが確認された。詳細はポスターで発表する。

P-25 大気圧窒素プラズマによる好熱性細菌の処理

間野純平、高橋和生

京都工芸繊維大学工芸科学研究科電子システム工学専攻

近年、無害および低温、高速に処理ができ、真空排気装置が不要である大気圧プラズマ滅菌法に注目が集まっている。現段階でプラズマ照射により滅菌できることは報告されているが、その機構はまだ解明されていない。本研究では、プラズマにより処理した好熱性細菌の表面について、詳細に化学組成分析を行うことにより滅菌機構を解明することを試みる。

<プラズマ・エレクトロニクスの新現象>

P-26 接触電離確率の光子援用熱電子発電素子効率への影響

鷹尾治樹¹⁾、Mark A. Cappelli²⁾、伊藤剛仁¹⁾

¹⁾大阪大学工学研究科、²⁾スタンフォード大学機械工学科

光と熱エネルギーによって半導体電極から放出される光子援用熱電子を用いた発電においては、負の空間電荷の緩和が必要である。我々は、光励起を用いた高効率 Cs プラズマ生成により負の空間電荷を中和させることで、電流密度が理想電流に近い高電流密度 (例えば 3 A/cm^2) が得られることを報告してきた [T. Ito and M.A. Cappelli, Appl. Phys. Lett. (2012)]。本発表では、エネルギー収支の観点において、光励起半導体表面における接触電離確率を高めることが有利であるといった計算結果が得られたので報告する。

P-27 誘電体バリア放電プラズマアクチュエーターにおける誘起流れ

鈴木惇也、出口雅則、鷹尾祥典、江利口浩二、斧高一

京都大学大学院工学研究科

プラズマアクチュエーター (Plasma Actuator:PA)と呼ばれる流体制御デバイスが近年注目を集めている。大気圧下で誘電体バリア放電プラズマにより、ガス流れが誘起される。このような PA の動作原理は、電気流体力学 (Electrohydrodynamics:EHD) 効果によるイオン流に起因するとされているが、一方向のガス流れが誘起される原理は未だ十分に理解されておらず、また電気→流体エネルギー変換効率も低い。我々は、PA による誘起流れの機構を解析するためにシュリーレン法を用いて流れの可視化実験を行った。

P-28 表面波励起プラズマを用いた大型無電極電気推進機

間友貴、鷹尾祥典、江利口浩二、斧高一

京都大学大学院工学研究科

近年、電気推進による宇宙航行に注目が集まり、長期運用可能な大型電気推進機の開発が求められている。本研究では、電極損耗が生じない無電極電気推進機を新規に構築することを目的として、ECR で点火補助を行う表面波励起プラズマ源を開発し、その特性評価を行っている。今後、イオン加速部として発散型磁気ノズルを形成し、磁場中でのプラズマ特性評価を進める。

P-29 ECR プラズマを用いたマイクロプラズマスラスタ

森大輔、鷹尾祥典、江利口浩二、斧高一

京都大学大学院工学研究科

宇宙開発においてシステムの小型・軽量・低消費電力化が不可欠であり、単純構造の超小型推進機（マイクロスラスタ）の開発が求められる。本研究では、電磁加速型のマイクロプラズマスラスタの開発を目的として、プラズマチャンバー（内径 4 mm、長さ 50 mm 以下）、リング型永久磁石、およびマイクロ波導入アンテナから成る小型電子サイクロトロン共鳴プラズマ源（ECR, 2nd harmonic ECR, $f=4$ GHz）を作製し、プラズマ特性を評価した。

P-30 負透磁率空間を用いた高密度プラズマ生成及びマイクロ波伝搬

中村嘉浩、酒井道

京都大学大学院工学研究科

高密度プラズマの生成はプラズマプロセスの高速化などの面で必要とされているが、高密度化するとプラズマの誘電率は負となり、通常マイクロ波の伝搬を妨げてしまうことから、マイクロ波プラズマ生成の密度には理論的な限界が存在する。しかし、メタマテリアル(二重分割リング共振器アレイ)構造を用いて透磁率を負とし屈折率が負の実数となることで、高密度なプラズマ中にマイクロ波が伝搬することが可能となると理論的に予測し、実証実験を行った。

P-31 メタマテリアル内の電磁界歪み形成とイメージング応用

伊丹豪¹⁾、秋山知英¹⁾、酒井道¹⁾、原田義規²⁾

¹⁾京都大学工学研究科、²⁾京都府立医科大学

周期的な波長以下程度の穴の開いた、導体板に電磁波を入射すると基板に表面波が起きる、擬似表面プラズモン共鳴と呼ばれる現象がある。このようなメタマテリアルに、導体プローブによる近接場を用いることで、局所的な電磁界歪みを形成できることがわかった。この電磁界歪みによる局所信号の検出により、メタマテリアルのイメージング応用という新たな可能性を提案する。本研究では導体の二次元イメージングの結果について報告する。

P-32 大気中大気圧イオン性プラズマの密度測定

西尾祐亮、酒井道

京都大学工学研究科

近年、大気圧プラズマの診断が進むにあたって、質量数の大きい正負イオンの集合体の研究も行われ、さらに径の大きな微粒子の帯電現象についても研究が進められている。これらをまとめた荷電粒子群の現象解明は多岐にわたる応用があり、有用であるといえる。そのため我々は研究を押し進め、低周波スペクトル特性による荷電粒子の密度測定を行い、理論値との比較を行うことで新たな非破壊の密度測定法の提案をしている。

賛助会員

応用物理学会関西支部の本事業活動に関し、下記賛助会員各位よりご支援を頂いております。ここに社名を記載させて頂き、感謝の意を表します。

(株)アドバンテスト
エア・ウォーター(株)
(株)SDI
(株)大阪真空機器製作所 堺工場
京セラ(株)
(株)神戸製鋼所 技術開発本部
(株)島津製作所
シャープ(株) 研究開発本部
新日鐵住金(株)尼崎研究開発センター
住友電気工業(株)
大陽日酸(株)
大陽日酸エンジニアリング(株)
東京エレクトロン(株)
東京応化工業(株)
ネオアーク(株)
パナソニック(株) R&D 本部 技術政策室 技術外交チーム
(株)日立ハイテクノロジーズ
(株)フジキン
三菱電機(株) 先端技術総合研究所
(株)村田製作所
(株)リガク
ルネサスエレクトロニクス(株) デバイス・解析技術統括部
ローム(株)

(2013 年 5 月 30 日現在、50 音順)