

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月5日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04506

研究課題名(和文)電子ビーム励起ソリューションプラズマの創製とその表面処理プロセスへの応用

研究課題名(英文)Creation of electron beam irradiated solution plasma and its application to surface modification process

研究代表者

寺嶋 和夫 (Terashima, Kazuo)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：30176911

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電子ビーム励起ソリューションプラズマの創製とその表面処理プロセスへの応用を行った。前者に関しては、高圧、液体、超臨界流体など的高密度媒体中での新たな電界放出型誘電体バリア放電の生成、電圧・電流特性、分光測定を行い、その特徴を明らかにした。また、計算シミュレーションによりその放電の媒体による生成の放電開始電圧の依存性に関する定性的な挙動の起こりやすさを明らかにした。また電極としてカーボンナノチューブを使用することにより超臨界、液中も含む高密度環境での安定的なプラズマの発生にも成功した。また本プラズマプロセスの応用として、微粒子のハンドリング、堆積などにも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は近年注目を浴びている、液中をはじめとする高圧、超臨界流体中での放電、放電プラズマの新しいモードの学理の構築の第一歩の基礎研究として、また、それらを用いたプラズマ表面処理技術への応用展開の第一歩として意義の深いものである。今後、これらの基礎科学の進展とともに、液中をはじめとする高圧、超臨界流体など的高密度環境中での放電、放電プラズマの利用が飛躍的に容易になるとともに医療、環境、材料、エネルギー、燃焼といった滝の分野に渡るプラズマ応用範囲の広がりを大いに期待させる研究となっている。

研究成果の概要(英文)：In this study, we created an electron beam simulated solution plasma and applied it to the surface treatment process. With regard to the former, generation of new field emission dielectric barrier discharge in high density media such as high pressure, liquid and supercritical fluid, voltage / current characteristics, and spectroscopic measurement were conducted to clarify its characteristics. In addition, the calculation simulation revealed the likelihood of qualitative behavior regarding the dependence of the firing voltage on the media generation of the discharge. In addition, by using carbon nanotubes as electrodes, we succeeded in generating stable plasma in a high density environment including supercritical and liquid. In addition, as an application of this plasma process, we succeeded in handling and deposition of fine particles.

研究分野：プラズマ材料科学

キーワード：プラズマ ソリューションプラズマ 電子線励起プラズマ 電子線励起ソリューションプラズマ 表面処理プロセス 微粒子 材料プロセス

## 1. 研究開始当初の背景

現代の先端材料開発において、表面処理技術、なかでもエピタキシャル技術に代表される超微細ナノ空間制御ビームプロセス技術に関する研究が精力的に進められている。とりわけ、固体、液体、気体に続く第4の物質の状態である“プラズマ”の持つ高い反応性、非平衡性などの特長を利用した“プラズマプロセッシング”は、金属、半導体、ポリマー、複合材料などの高機能性材料・デバイス開発において最も不可欠なプロセスツールとなっており、その高速化、低環境負荷化など、プロセスの更なる高度化へ向けた研究が日夜続けられている。しかしながら我が国の既存研究の多くは、従来法の焼き直しや、諸外国の基本特許の上に成立する脆弱なものであり、益々激化する国際的大競争時代の戦略的基盤技術としての“表面処理技術”、さらには“材料工学”分野全体の明日を切り拓く新材料開発・探索のための日本発の原理的に革新的なプラズマ材料表面処理技術の創製が強く切望されている。

## 2. 研究の目的

以上を背景として、本研究では研究申請者が世界を先導してきた“超微細ナノ空間プラズマ材料科学”の基礎研究の中で発見した“高気圧ガス、超臨界流体、さらに液体を含む高密度媒体中における電子ビーム励起プラズマ生成法”( [1]D.Z. Pai, S. Stauss, and K. Terashima Plasma Sources Sci. Technol., 23 (2014) 025019 )を用い、従来では不可能であった低電圧生成などの特長を有する新しい放電、放電プラズマの創製を実現し、プラズマ診断により放電、放電プラズマ物性を明らかにし、革新的放電、放電プロセス反応場としての応用を目指す。

## 3. 研究の方法

### (1) 電子ビーム励起ソリューションプラズマの創製とプラズマ診断

金ペースト電極、カーボンナノチューブを電極にした同放電、放電プラズマを液中を中心に高気圧、液中、超臨界状態のCO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、Ar、シリコンオイルなどの高密度環境での発生実験、プラズマ診断を行う。プラズマ診断としては、電流電圧測定、発光分光測定を中心に行う、また計算機シミュレーションによる理論と実験との比較検討を行った。

### (2) 材料表面処理プロセスへの応用

以上の新プロセス装置を用い以下の応用研究の実験を行った。微粒子のハンドリング、配列制御、微粒子膜の堆積、表面改質。

## 4. 研究成果

### (1) 電子ビーム励起ソリューションプラズマの創製とプラズマ診断

本プラズマの発生機構の基本的な放電機構である電界放出型表面誘電体バリア放電についての基礎研究を行った。本放電は、CO<sub>2</sub> 高圧ガス、超臨界流体中で発見された放電であるが、他の媒質での生成実験を行い、本放電の一般性の検証を行った。媒質としてXe、Ar、N<sub>2</sub>を用い、放電実験および光学的・電氣的測定を行った。その結果、3種の媒質でCO<sub>2</sub>での電界放出型DBDと類似した発光が確認できた。一方、電荷・電圧測定から作成したFowler Nordheim

plot では、N<sub>2</sub> においては放電電流を電界放出が支配している電圧領域が絶縁破壊前に確認できたが、Ar と Xe においては確認できなかった。これらの差は、電極形状・状態や、媒質のイオン化係数・二次電子放出係数に依存する絶縁破壊時の電界放出電流密度の違いによると考えられ、Ar や Xe においても、より高圧等の条件では電界放出型 DBD が実現するものと思われる。

さらに、大気圧絶縁性液体中(シリコンオイル中)において本放電の生成を確認することができた。また、発光分光測定、電圧電流測定から、この電界放出型表面 DBD は Te(電子温度); 0.2 eV、ne(電子密度);  $10^{16} \text{ m}^{-3}$  程度、かつ、媒質の温度上昇が 1 K 以下のプラズマ反応場であることが判明した。

以上の高圧ガス状態、液体状態などの高密度媒質条件での CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、Ar、シリコンオイル、アルコールでの電子ビーム励起プラズマの生成実験、それらの発光分光測定、電圧・電流測定、レーザーラマン分光、高速カメラ測定、電極形状、電極間距離なども考慮したさらに完成度の高い精緻なモデルの構築で行った計算シミュレーションを通じ、これらの多様な媒質中で電界放出型表面誘電体バリア放電の生成その生成範囲(開始電圧)の大小がパッションカーブを用いて定性的に説明できること、また、その発光が制動放射に起因し、それらの電子温度が 0.2eV でほぼ一定であることなどが確定された。

カーボンナノチューブを電極とした本放電、放電プラズマの生成、分光学的診断実験を高密度(高圧ガス、液体、超臨界流体中) Ar、N<sub>2</sub> 中で行い、電極材料としての耐久性などの実用性、優位性を見出した。

## (2) 材料表面処理プロセスへの応用

応用研究として、液中での微粒子のダイナミクスの制御を明らかにした。数十  $\mu\text{m}$  程度の大きさのポリマー微粒子にプラズマによる電荷の付与、電界によるダイナミクスの制御の研究を進め、微粒子の配列、除去などへの応用を試みた。高速カメラによる印加電圧下での微粒子のダイナミクスの実験から、微粒子の速度が粒径に比例する領域の存在を確定し、計算シミュレーションから、表面積に比例した力(表面積に比例した帯電量による)の存在が示され、運動の支配ファクターとして、帯電に起因するクーロン力が示唆された。さらにまた同様の計算シミュレーションより、10nm ~ 1  $\mu\text{m}$  の粒径の範囲では、このクーロン力は重力やブラウン運動の力よりも支配的となり、本クーロン力を用いた微粒子の分離の可能性が示めされた。その他、高圧ガスの放電、微粒子の帯電に関する比較研究、関連研究も合わせて行った。

本法の電気泳動堆積法への応用として、シリコンオイル中での窒化チタンの堆積を行った。シリコンオイル中で 1 窒化チタンの Si 基板への十分な堆積を確認することができ、本法の電気泳動堆積法への応用を示唆する結果を得た。

上記、4、(1) のカーボンナノチューブを電極とした本放電、放電プラズマによる表面改質(窒化など)の実現が見いだされた。

## 5 . 主な発表論文等

### [ 雑誌論文 ](計 5 件)

Muneoka, Hitoshi; Ohta, Riichiro; Stauss, Sven; Terashima, Kazuo

Generation of Dielectric Barrier Discharge using Carbon Nanotube Sheets as an Electrode under High-density Fluids including High Pressure Gases, Supercritical Fluids, and Liquids

Plasma Source Sci. Techno. (2019) in press 査読あり

M. Kanno, R. Tanaka, S. Stauss, T. Ito, and K. Terashima

Generation of field-emitting surface dielectric barrier discharges in Ar and N<sub>2</sub>  
AIP Advances **9** (2019) 055111(5). 査読あり

DOI: 10.1063/1.5093960

T.Kawamura, M.Kanno, S.Stauss, k.Kuribara, D.Z.Pai, T.Ito, K.Terashima

Generation and characterization of field emitting surface dielectric barrier discharges in liquids

J.Appl.Phys., **123** (2018) 043301(7) 査読あり

DOI 10.1068/1.5011445.

N.Sakakibara, Y.Matsumbayashi, T.Ito, K.Terashima

Formation of pseudo-microgravity environment for dusty plasmas in supercritical carbon dioxide

Phys. Plasmas, **25** (2018) 010704(5). 査読あり

DOI 10.1063/1.5016224 .

T.Goto, M.Iida、H.Tan、CC. Lin, K.Mayumi, K.Kitahara, K.Hatakeyama, T.Ito, Y.Shimizu, H.Yokoyama, K.Kimura, K.Ito, Y.Hakuta, K.Terashima

Thermally conductive tough flexible elastomers as composite of slide-ring materials and surface modified boron nitride particles via plasma in solution

Appl.Phys.Lett. 112(2018)10190284). 査読あり

DOI 10.1063/1.5020325.

### [学会発表] (計 12 件)

M.Kanno, R.Tanaka, S.Stauss, T.Ito, K.Terashima

Generation and accessibilities of field-emitting surface dielectric barrier discharges in various environments

71<sup>st</sup> Gaseous Electronics Conference, Portland, OR, USA, Nov.5-9, (2018) LW1,00021

(国際会議)

その他 11 件

[図書] (計0件)

[産業財産権] (計0件)

[その他]

ホームページなど

<http://www.plasma.k.u-tokyo.ac.jp/index.html>

## 6. 研究組織

(1)研究分担者 なし

(2)研究協力者 なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。