

平成 21 年 5 月 28 日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19360326
 研究課題名（和文） ナノ時空間制御ソリューションプラズマの創製とその材料プロセスへの応用
 研究課題名（英文） Creation of solution plasma controlled in nano space and
 Its application to materials processing
 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・准教授
 研究者番号：30176911

研究成果の概要：

本研究では、プラズマ材料プロセスの新しい可能性を開拓すべく、ナノ時空間制御技術を駆使し、液体中での低温プラズマ（ソリューションプラズマ）の創製とその材料加工プロセスへの応用を行う。従来のプラズマプロセッシングでは実現不可能であった、湿度や熱的な損傷に敏感かつ溶液系のバイオ技術・医療分野での主役となるゲル材料などのソフトマテリアルに対するプラズマ材料加工法の開発など、新規プラズマ材料プロセス分野の新展開を目指す。

交付額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2007年度 | 9,500,000 | 2,850,000 | 12,350,000 |
| 2008年度 | 6,200,000 | 1,860,000 | 8,060,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 15,700,000 | 4,710,000 | 20,410,000 |

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料加工・処理

キーワード：ナノ時空間、ソリューションプラズマ、プラズマ、気液混合相、
 ナノパルスプラズマ、超臨界流体プラズマ、材料プロセス、クラスタ材料合成

1. 研究開始当初の背景

安心・安全の持続社会構築を目指した、環境・バイオ技術へのプラズマ材料プロセスの応用が進められている。中でも、環境・バイオ応用を目指す上で不可欠な液中でのプラズマプロセス、すなわち、ソリューションプラズマの研究への期待がプラズマ加工プロセス分野において極めて大きくなっている。事実、プラズマを用いた、水浄化、医療・手術応用、プラズマ農業技術など、多くの応用展開がなされている。しかしながら、これら液体環境が関与するソリューションプラズマ分野の本格的な研究はまさに始まったばかりであり、特にその基礎学問の欠落が目立ち、その基盤科学・技術における新たな展開が強く待望されている。

かりであり、特にその基礎学問の欠落が目立ち、その基盤科学・技術における新たな展開が強く待望されている。

2. 研究の目的

本研究では、プラズマ材料プロセスの新しい可能性を開拓すべく、ナノ時空間制御技術を駆使し、液体中での低温プラズマ（ソリューションプラズマ）の創製とその材料加工プロセスへの応用を行う。従来のプラズマプロセッシングでは実現不可能であった、熱的な損傷に敏感かつ溶液系のバイオ技術・医療分野での主役となるゲル材料などのソフトマテ

リアルに対するプラズマ材料加工法の開発など、新規プラズマ材料プロセス分野の新展開を目的とする。

本研究を通じて日本が世界に発信する革新的な材料加工テクノロジー創製を最終ゴールとする。

3. 研究の方法

(1) ピエゾプローブ型プラズマ発生法、半導体微細加工電極プラズマ発生法、などのナノ空間制御プラズマ発生技術、および、マイクロ波 DBD プラズマ、ナノ秒パルス放電プラズマを用いたナノ時間制御プラズマ発生技術を駆使した液中での低温プラズマ（ソリューションプラズマ）の安定発生、

(2) (1) で発生させたプラズマの診断（ガス温度、電子温度、電子密度、クラスタ状態の測定）

(3) 新規カーボンナノ構造物質探索、有機材料（環状ポリマーゲル）の材料加工技術（表面改質）への応用の可能性の検証、を行なう。

4. 研究成果

(1), (2) 材料プロセス用のソリューションプラズマ材料プロセス装置の開発を行った。また、放電方法として高圧雰囲気での安定性、制御性に富む誘電体バリア放電をベースにしたプラズマ、および、ナノパルスプラズマを主に採用し、放電電圧、パワー、ギャップなどの電極構造との関係を、水、生理食塩水、などを媒体として選び、そのプラズマ発生特性（ガス圧、電力、電圧など）について詳細に調べた。パルス制御によりパルス幅を、1s、ms、 μ s、ns のオーダーに変化させることにより、プラズマモード、安定性の遷移を観察できた。またその制御条件を調べ、液中バブルプラズマ（ソリューションプラズマ）のモード制御も可能になった。一方、プラズマ診断として発光分光法などを用いた。残念ながら定量的な電子温度などの物性評価までには至らなかったものの、プラズマの形態の定性的な評価への適用の可能性を得た。また、サブナノプラズマバブルを含有するソリューションプラズマと見なせる超臨界流体プラズマのクラスタリング、臨界点付近の揺らぎの定量化に成功した。

ここでは、この揺らぎの研究に関して詳細に説明する。超臨界流体の優れた溶媒特性や臨界点近傍での特異性は、分子クラスタリング、密度揺らぎといったミクロな流体構造に起因する。本研究では、バリア放電を用いて、超臨界流体中に形成されたプラズマ反応場における、ミクロな流体構造に関してラマン散乱分光法を用いて調べた。励起光として、532 nm の Nd:YAG の cw レーザーを用い、対物レンズにより放電プラズマ反応場に集光し

た。Figure 3 に 304.2 K での、高圧～超臨界 CO₂ から取得したラマンスペクトルとプラズマ反応場から取得したラマンスペクトル、それぞれの (a)ピーク位置、(b)幅(FWHM)の圧力依存性の結果を示す。CO₂ のラマンスペクトルは、分子間のネットワーク構造の発達、つまりはクラスタリングの発達に由来し、密度増加に伴い、低波数側にシフトすることが知られている。プラズマ反応場は、容器(内容積: 3 cm³)に対して十分に小さく、開空間に配置していると見なせるため、温度上昇に伴う密度低下が起こるとすれば、ピークは高波数側にシフトするはずである。しかしながら、バリア放電プラズマ発生による高波数シフトは 0.037 g/cm³ の密度低下に対応する 0.1 cm⁻¹ 以下であり、本プラズマ反応場中においても、純粋な CO₂ の場合とほぼ同様のラマンピークの挙動を確認した。この結果から、バリア放電プラズマ発生による温度上昇が 0.1 K 以下に抑えられたプラズマ反応場の形成を可能としたことを示し、プラズマ反応場中の分子クラスタリングの存在を明らかにした。一方、臨界点近傍の密度揺らぎに関しては、密度揺らぎ f_0 の増大に伴い、CO₂ のラマンスペクトルが特異的な広がりを持つことが知られおり、本研究では、この広がりを Schweizer-Chandler theoretical model (SC model) を用いて評価した。また、プラズマ反応場中においても、CO₂ のラマンスペクトルが臨界圧力近傍で、特異的に増大している様子が見て取れる。この広がりから、均一分子分布に起因する広がり、装置関数を取り除き評価したところ、バリア放電プラズマ反応場中の密度揺らぎは、純粋な CO₂ の場合と比較して、抑制されているものが明らかとなり、プラズマ反応場における「密度揺らぎ」の存在を実証した。これは、超臨界流体中のプラズマ反応場は、クラスタリング、および、クラスタリングによる密度揺らぎ、という超臨界流体に特有の性質を有する、超臨界流体プラズマ反応場であることが初めて学術的に証明されたものである。

(3) 以上の新プロセス装置を用い、

新規カーボン系ナノ構造物質の探索を行い、sp³ 結合を有する、新規のカーボンナノ物質の合成に成功した。具体的には、室温でのナノダイヤの合成（数 nm～数十 nm）、0.8～1.6 nm 程度の sp³ ナノマテリアルの合成に成功した。キャラクタリゼーションは、透過型電子顕微鏡 (TEM)、ラマン分光法、質量分析器などで行った。従来のカーボンナノ物質はほとんどすべて sp² 結合性のもの（例えば、カーボンナノチューブ、ナノオニオン、グラフェン、フラーレンなど）であり、今回のソリューションプラズマを用いたプロセス法の開発は、カーボンナノ物質の材料科

学に新たな展開を開くものである。ソリューションプラズマにより初めて人類が手にした材料の創製をしめすものであり、ソリューションプラズマの従来のガスプラズマのつくる反応場とまったく異なるユニークな材料プロセス反応場としてのポテンシャルが初めて示したものである。

一方、スライディングゲル材料の表面改質を行い、表面を超親水性に表面処理することに成功した。スライディングゲルは、物理ゲル、化学ゲルに続く第3のゲルと期待されており、今回の成功は、その表面処理による表面高機能化を初めて示したものである。数秒程度のマイクロ波照射を浸水状態のゲルにすることにより、水のコンタクトアングルを50°程度の状態から、ほぼ0°の超親水状態に表面改質した。この変化は光電子分光法によりその組成変化と対応付けられた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 3件)

T. Tomai, Y. Yui, and K. Terashima
Raman spectroscopy of reaction fields induced by plasma in supercritical CO₂
Appl. Phys. Lett., **94** 151501-1-3 (2009)
査読あり..

Daisuke Ishihara, Yuri Noma, Sven Stauss, Masaki Sai, Takaaki Tomai, Kazuo Terashima
Development of dielectric barrier discharge (DBD) cryo microplasma : generation and diagnosis
Plasma Source Sci. Technol. **17** 035008-1-7 (2008) 査読あり

Takaaki Tomai, Hirokazu Kikuchi, Sho Nakahara, Hiroharu Yui, Kazuo Terashima
Development and diagnostics of novel materials processing using super-critical fluid plasma generated by space- and time-restricted discharge
Trans. Mat. Res. Soc. Jpn, **Vol. 33 No. 2** 355-358 (2008) 査読あり.

T. Tomai, K. Katahira, H. Kubo, Y. Shimizu, T. Sasaki, N. Koshizaki, and K. Terashima, "Carbon materials syntheses using dielectric barrier discharge microplasma in supercritical carbon dioxide environments", J. Supercritical Fluids **41**, pp404-411 (2007). (査読有)

〔学会発表〕(計 10件)

寺嶋和夫
プラズマバイオ融合科学の新展開 — 物質科学の立場から —
プラズマ核融合学会第2回 "プラズマバイオ融合科学の新展開" 専門委員会 (東北大学) 2009年1月30日 (査読なし) 招待講演

K. Terashima
Supercritical Fluid Plasma as Novel Higher-Density Medium Plasma
ICPP2008 Satellite Meeting on Plasma Physics and Advanced Applications in ASO, Sep. 12-14, 2008 (Kumamoto, Japan) (査読なし) 招待講演

寺嶋和夫
超臨界流体プラズマの生成、物性、材料プロセスへの応用
応用物理学会・プラズマエレクトロニクス賞 受賞記念講演 (中部大学) 2008年9月4日 (査読なし) 招待講演

Ken Ogata and Kazuo Terashima
Experimental and numerical characterizations of strip-line microwave micro atmospheric plasma (SMMAP): Gas temperature and electron density
Gordon Research Conference on Plasma Process Science, (USA, Massachusetts) 13-18 July, 2008 (Poster: 16 July) 査読なし

寺嶋和夫
マイクロプラズマ技術が切り開く新しいプラズマ機能性流体—クライオプラズマ、超臨界流体プラズマを例にして—
日本混相流学会・機能性流体のマルチスケール流動とシステム化に関する研究分科会 (東北大学 流体科学研究所) 2008年5月16日 (査読なし) 招待講演

K. Terashima
Exotic Plasmas for Nanotechnology & Science
IC-PLANT (International Conference on Plasma Nanotechnology) 2008, March 13-14, (Nagoya, Japan) (査読なし) 招待講演

寺嶋和夫
超臨界イオン性流体とそのナノテクノロジーへの応用
応用物理学会 (北海道工業大学) 2007年

9月7日 (査読なし) 招待講演

T. Tomai, H. Kikuchi, S. Nakahara, H. Yui and K. Terashima, "Development and diagnostics of novel materials processing using supercritical fluid plasma generated by space- and time-restricted discharge" Trans. MRS J, 2007年9月6日. (査読有)

T. Tomai, H. Yui, K. Terashima, "Diagnostics of supercritical CO₂ dielectric barrier discharge plasma by Raman spectroscopy" Proc. 18th Int. Symp. Plasma Chem., Kyoto, Japan, paper00684.pdf 2007年8月28日. (査読有)

[図書](計 1件)

マイクロプラズマ(オーム社)2009年3月
橘邦英、石井彰三、寺嶋和夫、白谷立 監修

[その他]

受賞状況(計 2件)

- ・第6回プラズマエレクトロニクス賞
(応用物理学会、2008年3月)
- ・第1回 Doyama Award(Iketani Foundation, 2007年9月)

6. 研究組織

(1) 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・
准教授
研究者番号: 30176911

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし