

機関番号：17301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23654203

研究課題名(和文)液中プラズマを用いた炭素系膜の成膜・改質反応の実時間計測による解明

研究課題名(英文) Establishment of a real time measurement method of carbon film deposition process and its surface modification process during plasma generated in liquid, and the clarification of these processes

研究代表者

篠原 正典 (SHINOHARA, Masanori)

長崎大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：80346931

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円、(間接経費) 840,000円

研究成果の概要(和文)：液中プラズマは新たなプラズマ源として期待されている。液体中での反応のため、これまでプラズマ科学の分野で開発されてきた計測手法では扱いにくく、反応の詳細が分からないという側面があった。そこで、多重内部反射赤外分光法というシリコンの内部に赤外光を透過させシリコン表面の状態を計測する手法を応用し、液中プラズマの反応プロセスを計測する手法を確立した。液中プラズマによる溶液の化学結合状態の変化および液中プラズマによる堆積物の化学状態の計測に成功した。さらに、この手法を応用し、液中プラズマによる生体モデル物質との反応の解析に成功した。液中プラズマのバイオ・医療応用の反応計測にも有効であることを示した。

研究成果の概要(英文)：Plasma generated in liquid is a new promising plasma source. However, the reaction measurement is difficult because plasma diagnostics have been developed for low-pressure plasma process. Thereby, we developed a new measurement system for plasma in liquid, using Infrared absorption spectroscopy in multiple internal reflection geometry (MIR-IRAS). We succeeded in the measurement of the plasma process: the changes in chemical states of the solution and the chemical states of deposits due to the plasma generation in the solution. We also succeeded in the measurement of the reaction of the plasma with bio-model materials. This result suggests the MIR-IRAS is suitable to diagnostics of plasma in liquid for the bio- and medical application.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：プラズマ科学

キーワード：液中プラズマ 反応計測 赤外吸収分光 多重内部反射 溶液 堆積物 バイオ応用

1. 研究開始当初の背景

(1) 溶液の中にバブルを発生させ、そのバブル中でプラズマを生成させる液中プラズマが注目されていた。バブルの中でプラズマは生成され高温状態となるが、バブルの周りの溶液により急激に冷却されるため微粒子合成などさまざまな応用ができると期待されたからである。本研究の代表者もこのプラズマに注目した。液中という環境は生体応用にも適しているため、次世代のプラズマ源として期待できるからである。

(2) プラズマを用いた物質合成や表面処理は、これまで幅広く行われてきているが、ほとんどが低真空中で生成されたプラズマで行われてきた。近年、大気圧でプラズマを生成する大気圧プラズマを用いた表面処理についても、金属からバイオ応用にまで試されている。それらに比べ、液中プラズマの物質合成・表面処理の研究例は少なかった。バブルの生成、バブル中での放電などプラズマの生成が難しいことに加え、物質合成・表面処理の際の反応の制御も難しいことが挙げられる。どのような反応が起こっているのかが分かれば、反応制御に寄与できると考えられる。

(3) 研究代表者は、これまで気相中のプラズマ-固体表面相互作用、プラズマ中での固体表面の反応について多重内部反射赤外吸収分光法(MIR-IRAS)を用いて調べてきた。この方法により、シリコン(Si)表面の酸化過程、水素化の過程について調べ、反応の詳細について原子レベルで、明らかにしてきた。さらに、産業応用が進んでいるアモルファス炭素膜の成長機構の詳細について明らかにしてきた。この方法を用いれば、液中プラズマの反応プロセスを原子レベルで明らかにできると考えた。

2. 研究の目的

(1) まず、MIR-IRAS法を液中プラズマの反応解析に適用し、液中プラズマが引き起こす反応を計測する方法を創製することを目的とした。

(2) つぎに、液中プラズマの反応計測の実験装置の作製・方法の確立にとどまらず、液中プラズマによるアモルファス炭素膜の成膜を行った場合についての成膜プロセスについて明らかにすることを目的とした。

(3) さらに、液中プラズマや従来のプラズマ研究の将来、日本の産業の将来をも左右する液中プラズマのバイオ・医療応用に関するプロセッシングについて、MIR-IRAS法を適用する。そこで、液中プラズマのバイオ・医療応用の基礎となるデータを提供することを目的とした。

3. 研究の方法

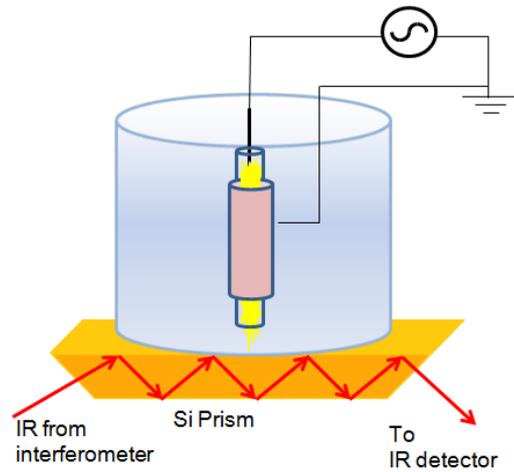


図1(a) 多重内部反射赤外吸収分光法を用いた液中プラズマによる溶液の状態変化の計測 (プラズマによりプリズム表面の状態はかわらないことが必要)

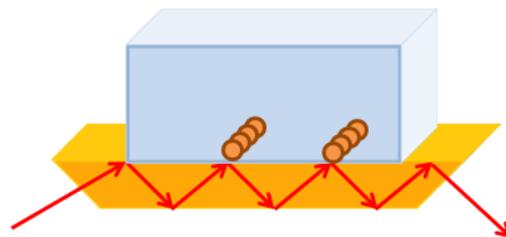


図1(b) 多重内部反射赤外吸収分光法を用いた液中プラズマによって生成された堆積物の計測 (堆積物に赤外光が当たる必要がある)

(1) 本研究で用いた MIR-IRAS 法とは、半導体プリズム(本研究では、Si プリズム)内から表面に赤外光を多重内部反射させ、表面から浸み出すエバネッセント波を用いて、表面上の分子などの化学結合状態の変化を調べるものである。それゆえ、周りの雰囲気によらず、液相内での表面状態の計測にも適用できるのである。もちろん、「その場」で計測が可能であり、さらに「実時間」での計測も可能である。

(2) 図1(a)のように、MIR-IRASで生じるエバネッセント波が、溶液に存在すれば溶液中の化学結合状態の変化が計測できる。また、図1(b)のように、エバネッセント波液中プラズマによって生成される堆積物と接すれば堆積物の化学結合の計測が可能であると考えられる。さらに、液中プラズマによってプリズムの Si 表面の状態が変わるならばその Si 表面の状態、および Si 表面に堆積した膜

についても液中プラズマによる膜の化学結合状態の変化を計測することが可能である。MIR-IRAS により液中プラズマの反応を調べることのできる計測系を含んだ装置を開発し、液中プラズマが引き起こす反応について計測を行った。

(3) プラズマ源については、金属のメッシュ板が巻かれたガラス管内に金属棒を入れた構造のものを利用した。メッシュと金属棒に高電圧を印加して、金属管内にバブルを生成させ、そのバブル内でプラズマを生成した。

#### 4. 研究成果

(1) 図2に示すように、液中プラズマによる

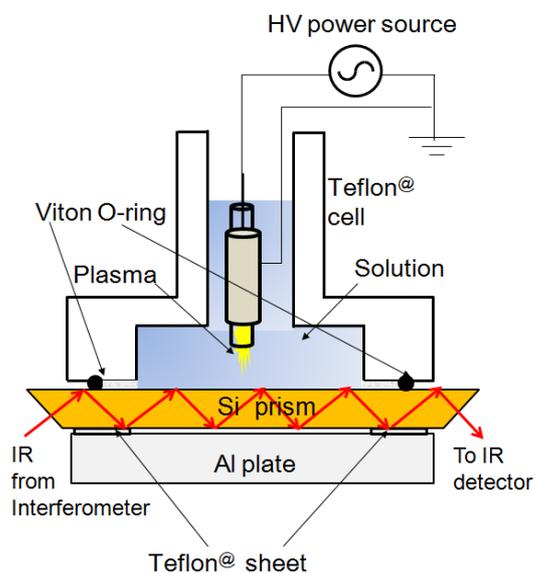


図2 液中プラズマの反応計測装置

反応計測の実験装置を構築した。ここでは、

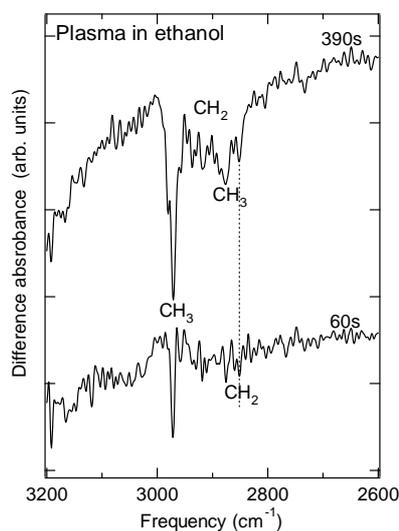


図3 液中プラズマによって変化したエタノールの成分の赤外吸収スペクトル

液中プラズマ源の位置を移動させることにより、液中プラズマにより変化した溶液の状態、Si 基板や Si 基板上の膜の状態変化を調べること成功した。

(2) 次に、この装置を用いて計測した結果を示す。まず、エタノール中でプラズマを生成させ、炭化水素による堆積物を生成させたときの反応について述べる。

図3に、溶液の化学結合状態の変化を調べた赤外スペクトルを示す。このスペクトルを取得するには、プラズマ源の位置をプリズム中の赤外光路に当たらないようにする必要がある。プラズマがプリズム中の赤外光路に当たると、プリズムがエッチングされたり堆積物が生成したりして、その情報を赤外光が検出してしまふからである。赤外吸収スペクトルには、60 秒照射後、390 秒照射後の両方に、比較的是っきりとした下に凸のピークが  $2972, 2875 \text{ cm}^{-1}$  に存在し、 $2920, 2850 \text{ cm}^{-1}$  にも下に凸のピークがある。ピーク位置より、前者は  $\text{sp}^3\text{-CH}_3$  によるもの、後者は  $\text{sp}^3\text{-CH}_2$  によるものと考えられる。下に凸であることから、液相内の  $\text{sp}^3\text{-CH}_3$ ,  $\text{sp}^3\text{-CH}_2$  の成分がプラズマ生成によって減少したことを示している。また、 $\text{sp}^3\text{-CH}_3$  のほうが  $\text{sp}^3\text{-CH}_2$  よりも消滅されやすいと考えられる。それゆえ、エタノール分子中の  $\text{CH}_3$  が  $\text{CH}_2$  に比べ優先的に分解しやすいと考えられる。しかし、 $\text{CH}_3$  中の H が解離すれば  $\text{CH}_2$  になるので、分子中の  $\text{CH}_3$  と  $\text{CH}_2$  は同程度の速度で水素の解離などが起こった後においても、 $\text{CH}_3$  から  $\text{CH}_2$  が生成される可能性もあるので、この点については今後のさらなる検討したい。プラズマの照射時間が 60 秒から 390 秒に増大すると、 $\text{sp}^3\text{-CH}_3$ ,  $\text{sp}^3\text{-CH}_2$  の成分等のピークが増大することは事実である。このことは、プラズマの生成時間の増大に伴い、液相のエ

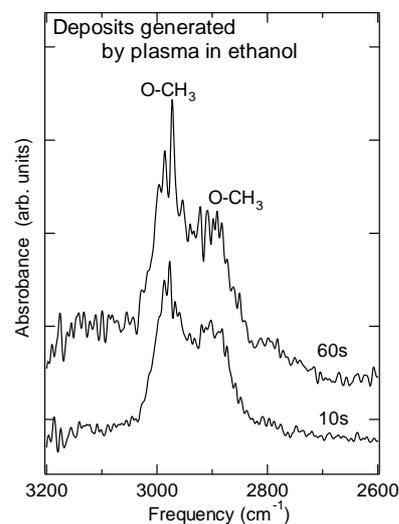


図4 液中プラズマによって生成された堆積物の赤外吸収スペクトル

タノールの化学結合状態の変化が進んでいく、すなわち、エタノールが分解されていくことを示していると考えられる。

図4には基板への堆積物の赤外吸収スペクトルを示している。2つのスペクトルの近くの数字はプラズマの生成時間である。両方のスペクトルに2850から3050 $\text{cm}^{-1}$ にかけてピークが見られる。エトキシ基( $\text{CH}_3\text{-O}$ )は、2995~2955  $\text{cm}^{-1}$  and 2900~2840  $\text{cm}^{-1}$ に2つのピークを持ち、堆積物によるピークと振動数は一致する。ここで、 $\text{sp}^2\text{-CH}$ は3030~2995  $\text{cm}^{-1}$ にピークを持つことが知られているが、得られたスペクトルではこの領域にピークが非常に小さいピークしかないため、堆積物中には $\text{sp}^2$ の結合をもった炭素の量は少ないと考えられる。

### (3) 液中プラズマのバイオ・医療応用

生体分子は水との親和性を示すことが多く、液中プラズマは生体分子の処理に適したプラズマであると言える。生体分子は分子量が大きく構造も複雑なため、プラズマとの反応の原子レベルでの解析には取り扱いにくい。そこで、自己組織化単分子膜(SAM)に注目した。Si表面に整然と炭化水素分子が並び、その上様々な官能基を担持させることができる。それゆえ、生体分子のモデル物質としてみなすことが可能と考えられる。そこで、タンパク質に特有なNH基をもつSAMをSiプリズム上に堆積させ、プラズマとの反応について、MIR-IRASを用いて調べた。

SAMの原料として(2-aminoethylamino)-propyldimethoxymethylsilane: ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_3$ )を用

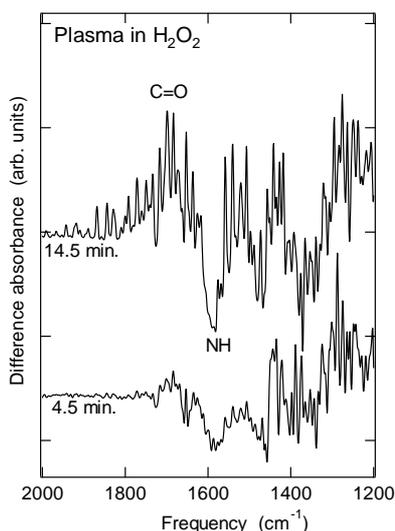


図5 液中プラズマに曝露による $\text{NH}_2$ で終端されたSAMの化学結合状態の変化

いて、 $\text{NH}_2$ で終端されたSAMを作製した。この膜に液中プラズマを曝露し、タンパクのモデル物質にどのような反応が起きるのかを調べた。水中ではプラズマの生成が難しかったため、過酸化水素水中でプラズマを生成した。その結果を図5に示す。

図5では、プラズマ曝露前のSAMのスペクトルとの差分を示している。ここで下に凸のピークは、N-Hの偏角振動と考えられる。1700  $\text{cm}^{-1}$ 付近に上に凸のピークが現れる。このピークはC=Oの伸縮振動に起因するピークはであると考えられる。ゆえに、液中プラズマにより膜中のNHの成分が減少し、C=Oの成分が付加されると考えられる。この実験で溶液として用いたのは過酸化水素であるため、プラズマによってオゾンや水酸化基(OH)など様々な化学種が生成されたと考えられる。この中でもオゾンや水酸化基(OH)は特に酸化力が強い。今回の実験では、Siプリズムにより低波数側は格子振動により赤外光が吸収されるため、1050  $\text{cm}^{-1}$ に位置するオゾンのピークは確認できなかったが、3000から3600  $\text{cm}^{-1}$ に位置するOH基の生成は確認できた。

ここで、MIR-IRASはプリズムから200~300 nm付近の近傍を計測するため、今回の計測結果はすべてSAMの表面で起きている現象と解釈できる。膜表面に到達したOH基は膜の末端部の $\text{NH}_2$ 、直鎖中のNHと反応し、NH、 $\text{NH}_2$ 基は分解されていくと考えられる。また、スペクトルで観測されたC=Oのピークの増加は、プラズマ中で生成されたOHがSAMの骨格の直鎖部にO原子が入り込んで生成されたと考えられる。すなわち、自己組織化単分子膜全体が酸化されたと考えられる。ここから、タンパク質は液中プラズマにより酸化され、分子構造が変わると考えることができる。それゆえ、液中プラズマには殺菌や滅菌効果が期待できると考えられる。

このように、本研究にて開発した計測方法は、プラズマ・バイオ応用におけるプラズマ・バイオ分子の反応を解析することができることを示している。今後、様々な物質に対しても、本研究で開発した方法を適用し、原子レベルの反応を調べていきたいと考えている。

### 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 9件)

M. Shinohara, T. Kawakami, K. Hara, S. Yagi, Y. Matsuda, H. Fujiyama, "Reactions of Surface Hydrogen on

Amorphous Carbon Films with Hydrogen Plasma," Jpn. J. Appl. Phys., 査読あり, Vol. 53, No. 1, 2014, 010204 (6 pages).

DOI: 10.7567/JJAP.53.010204

M. Shinohara, A. Fuakae, K. Amano, Y. Yoshida, Y. Matsuda, H. Fujiyama, "Development of an in-situ infrared spectroscopic measurement of plasma-induced reactions in ethanol," Jpn. J. Appl. Phys., 査読あり, Vol. 52, No.11, 2014, 11NC06 (5 pages). DOI: 10.7567/JJAP.52.11NC06 .

M. Shinohara, Y. Takaki, Y. Takami, Y. Matsuda, and H. Fujiyama, "Surface modification of DLC film due to oxygen plasma exposure, observed by IR absorption spectroscopy in multiple-internal-reflection geometry," IEEE Trans. Plasma Sci., 査読あり, Vol. 40, Issue 10, 2012, pp. 2756-2761.

DOI:10.1109/TPS.2012.2208766

[学会発表](計20件)

M. Shinohara, S. Yagi, Y. Taniguchi, N. Maruno, Y. Yoshida, Y. Matsuda, H. Fujiyama, "Infrared spectroscopy of reactions induced by plasma," 原子分子データのフォーラム, 招待講演, 2013年10月30日~11月1日 核融合科学研究所

A. Fukae, K. Amano, M. Shinohara, Y. Matsuda, H. Fujiyama, "Development of In-situ MIR-IRAS monitoring system for reactions induced by solution plasma generation," International Conference on Renewable Energy Researches and Applications 2012, 2012年11月11-14日, 長崎

A. Fukae, K. Amano, M. Shinohara, Y. Matsuda, H. Fujiyama, "Development of IR monitoring system of solution plasma, " Asia Pacific Conference on Plasma Science and Technology 2012, 2012年10月2-5日, 京都

篠原正典, 深江陽大, 天野勝裕, 高見佳生, 高木雄也, 八木翔平, 津村高成, 松田良信, 藤山 寛, 「多重内部反射赤外吸収分光法を用いたプラズマプロセスの計測」, 電気学会プラズマ研究会, 2012年8月8-10日, 岩手大学

M. Shinohara, K. Hara, Y. Takami, Y. Takaki, A. Fukae, K. Amano, Y. Matsuda, and H. Fujiyama, "In-situ Infrared Spectroscopy of Plasma Induced Surface Reactions," The 8th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, , 招待講演, 2011年9月19-22日, 大連・中国

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

篠原 正典 (SHINOHARA, MASANORI)  
長崎大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 80346931

### (2) 研究分担者

置かない

### (3) 連携研究者

松田 良信 (MATSUDA, Yoshinobu)  
長崎大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 80054249