

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 16 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390107

研究課題名(和文) プラズマ誘起液中化学反応場の解析

研究課題名(英文) Investigation of chemically reactive field in liquid induced by plasma exposure

研究代表者

石島 達夫 (Ishijima, Tatsuo)

金沢大学・学内共同利用施設等・准教授

研究者番号：00324450

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：大気圧非熱平衡プラズマは、動作ガス種、流量、照射距離等、様々な制御パラメータがある。これらのパラメータの制御により、大気圧非熱平衡プラズマによって生成される気相中化学種の密度や空間分布が変化する。従って大気圧非熱平衡プラズマの制御因子のそれぞれが、溶液に及ぼす種々の化学反応に対する寄与を明らかにすることが重要である。本研究では、テレフタル酸を用いた化学プローブ法を用い、プラズマ制御因子がプラズマ-液体相互作用により液中に生成される活性種(OHラジカル)の生成速度などの反応場に及ぼす影響を検討し、酸素などの反応性化学種の微量の添加により液中化学種の生成速度が増加することを見出した。

研究成果の概要(英文)：Recently, there has been much attention in plasma-liquid interactions. Especially, Atmospheric pressure plasma jet (APPJ) has been widely investigated since it can generate reactive chemical species (radicals) in liquid medium easily. These radicals react with and give some effects to treated objects. Therefore, it is important to detect radicals in liquid and understand generation mechanism. To achieve this aim, we have investigated the correlation between APPJ characteristic in gas phase and chemical species in liquid. We adopted a schlieren method and optical emission spectroscopy. We also used a chemical probe method to measure chemical species induced in liquid. In conclusion, O<sub>2</sub> gas admixture enhances OH generation rate in liquid, although OH optical emission intensity depletes, suggesting that excited OH radical in gas phase is not a key chemical species to produce OH in liquid and chemically reactive oxygen species originated from O<sub>2</sub> gas enhances OH generation rate in liquid.

研究分野：プラズマ応用

キーワード：反応性プラズマ プラズマ-液体相互作用 液中・液界面反応 OHラジカル 化学プローブ 発光分光計測

### 1. 研究開始当初の背景

プラズマ-溶液系の反応場を利用した研究として、コロイド微粒子を含む電解質溶液とプラズマとの相互作用を利用した金ナノロッドの形成、カーボンナノチューブへの金ナノ粒子・DNA 内包、プラズマを電子供給用の陰極として用い、高価な貴金属が不要な電気化学反応系の実現可能性が示されており、様々な応用に向けた研究が国内外で活発に行われている。しかしプラズマ-液体間の相互作用に対する理解は、その反応系の複雑さゆえにあまり進んでいない。

プラズマにより生成された気相中の電子・イオン・中性の活性種は、溶液との相互作用を通じて溶液内に様々な化学反応を誘起する。これまで、発光分光計測よりプラズマにより生成された反応性化学種（ラジカル）の計測は行われているが、液中活性種の計測および定量解析を行うまでに至っていないことが課題であった。

### 2. 研究の目的

本研究では、プラズマと溶液とが作用することにより、溶液中に生じる反応性の高い化学種（ラジカル）を定量的に解析するためのツールを見出し、液中ラジカルの生成速度とプラズマ生成に関わる物理的制御因子との関係性を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

OH ラジカルは液中活性種の中で極めて反応性が高いことから、高分子表面へのプラズマ照射により界面反応場との相互作用を調査するために重要な活性種の一つであると考える。OH ラジカルの検出法の一つに電子スピン共鳴を用いた検出方法があるが、高価な測定装置を必要とするため、本研究ではOH ラジカル検出に化学プローブ法を用い、試薬としてテレフタル酸(TA)の適用を検討することとした。TA は、 $O_2$ 、 $HO_2$ 、 $H_2O_2$  等の他の液中活性種と反応することなく瞬時に選択的に OH と反応し、2 ヒドロキシテレフタル酸(HTA)を生成する (図1)。HTA は、UV 光(315 nm)の照射により HTA 濃度に依存した 425 nm の蛍光強度を発する (図1)。この蛍光強度を測定することにより、液中に生成された OH 濃度を間接的であるが、定量化して評価することが可能である。

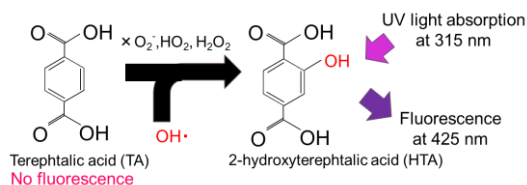


図1 テレフタル酸(TA)を用いた化学プローブ法. TAによるOHラジカル捕捉と検出の原理

### 4. 研究成果

テレフタル酸(TA)を用いた化学プローブ法の計測精度、評価法の妥当性を検討するために、実験系として大気圧非平衡プラズマジェット(LF-NAPJ)を採用した。石英管内部に希ガスを流し、石英管外側に巻き付けた金属電極に低周波高電圧印可することで容易にLF-NAPJを生成することが可能である。図2にHeガスで生成させたLF-NAPJを液体に対して照射している様子を示す。LF-NAPJのHeガス流量と照射時間を変化させ、液中に生成されたHTAからの蛍光強度を計測した結果を図8に示す。これより、照射時間とともに蛍光強度が増加するが、ガス流量が多い場合に蛍光強度が飽和する傾向が得られた。これは化学プローブであるTAが全て反応して枯渇する、または副生成物によってTAとOHとの反応が阻害されるなどの理由が考えられる。2次的な反応生成物の有無およびその量に関しては液体クロマトグラフィーを用いることにより分離と定量評価を進める必要がある。図3において蛍光強度の照射時間に対する増加率がHTA生成レートに比例すると仮定して、HTA生成速度に対するHeガス流量依存性を図示した結果が図4となる。これより、ガス流量~2 slmより急激にHTA反応速度が上昇していることが明らかとなり、He 0.3 slmにおける反応速度は5 slmの時の約200分の1である。今後、LF-NAPJの気相診断と併せて考察を進める必要があるこ



図2 大気圧非平衡プラズマジェットの液体への照射の様子

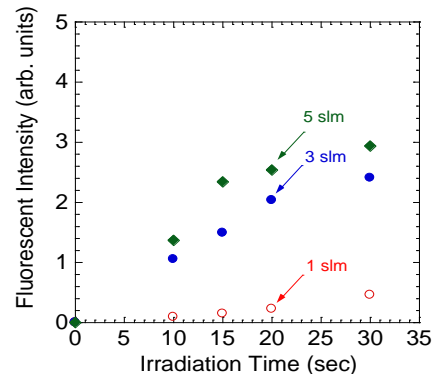


図3 HTA 蛍光強度のプラズマ照射時間およびガス流量依存性

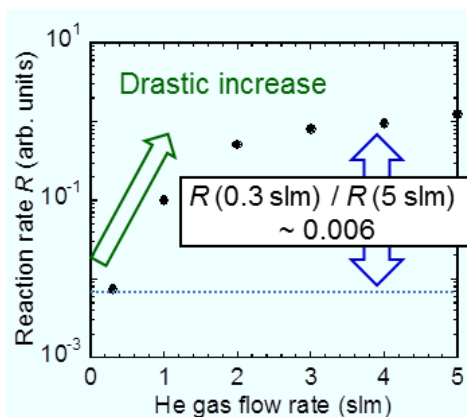


図4 テレフタル酸生成速度のHeガス流量依存性

とが示唆される。

本研究は、液体が密接に関わりを持つ環境下においてプラズマと液体とが相互に作用する反応場に着眼し、プラズマ応用科学の観点からプラズマ生成および制御方法の開発、プラズマ診断、反応場のプロセス機構の解明を目的とした。本研究では、テレフタル酸を用いた化学プローブ法は、プラズマ-液体相互作用により液中に生成される活性種(OHラジカル)の生成速度とプラズマ生成状態との相関関係を調査するための“プローブツール”としての有用性が示唆された。

今後、プラズマ照射により発現する化学反応場への影響を詳細に調査するため、単一気泡内におけるプラズマ生成と診断のための技術開発とともに、この反応場を利用した新規プロセスと学問分野の創出へと展開していく予定である。

##### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

① K. Kuroda, T. Ishijima, T. Kaga, K. Shimomura, K. Ninomiya, and K. Takahashi, Application of a Non-thermal Atmospheric Pressure Plasma Jet to the Decomposition of Salicylic Acid to Inorganic Carbon, Chemistry Letters, 査読有, 44, 2015, pp.1473-1475

② Nasruddin, Y. Nakajima, K. Mukai, E. Komatsu, Heni Setyowati Esti Rahayu, Muhammad Nur, T. Ishijima, H. Enomoto, Y. Uesugi, J. Sugama, T. Nakatani, A simple technique to improve contractile effect of cold plasma jet on acute mouse wound by dropping water, Plasma Processes Polym. 査読有, 12, 2015, pp.1128-1138  
http://dx.doi.org/10.1002/ppap.201400236

③ Nasruddin, Y. Nakajima, K. Mukai, Heni Setyowati Esti Rahayu, Muhammad Nur, T. Ishijima, H. Enomoto, Y. Uesugi, J. Sugama, T. Nakatani, Cold plasma on full-thickness cutaneous wound accelerates healing through

promoting inflammation, re-epithelialization and wound contraction, Clinical Plasma Medicine, 査読有, 2, 2014, pp.28-35  
http://dx.doi.org/10.1016/j.cpme.2014.01.001

④ T. Ishijima, K. Nosaka, Y. Tanaka, Y. Uesugi, Y. Goto, H. Horibe, A high-speed photoresist removal process using multibubble microwave plasma under a mixture of multiphase plasma environment, Appl. Phys. Lett., 査読有, 103, 2013,142101(5pp)  
http://dx.doi.org/10.1063/1.4823530

⑤ K. Ninomiya, T. Ishijima, M. Imamura, T. Yamahara, H. Enomoto, K. Takahashi, Y. Tanaka, Y. Uesugi, N. Shimizu, Evaluation of extra- and intracellular OH radical generation, cancer cell injury, and apoptosis induced by a non-thermal atmospheric-pressure plasma jet, Journal of Physics D: Applied Physics, 査読有, 46, 2013, 425401(8pp)  
http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/46/42/425401

〔学会発表〕(計21件)

① 石島達夫, 伊藤卓也, 北野卓也, 田中康規, 上杉喜彦, 西山聖, 堀邊英夫, 非平衡極限プラズマ-液中気泡内プラズマを用いた低温・高速アッシングプロセスの開発-, Plasma Conference 2014, November 19, 2014, TOKI MESSE Niigata Convention Center

② T. Ishijima, T. Ito, T. Kitano, Y. Tanaka, Y. Uesugi, T. Nishiyama, H. Horibe, Development of Environmentally-friendly Photoresist Ashing Process using Microwave Excited Plasma in Bubble in Water, The 3rd Korea-Japan Conference on Plasma and Electrostatics Technologies (KJPE 2014), O27, November 6, 2014, Ocean Suites Jeju Hotel, Jeju, Korea

③ T. Ishijima, Environmentally Friendly High-Speed Photoresist Removal Process by Microwave Bubble Plasma in Water, International Conference on Microelectronics and Plasma Technology 2014 (ICMAP2014), APT-TuA-8, July 8, 2014, Gunsan Saemangeum Convention Center, Gunsan, Korea

④ T. Ishijima, Y. Imazawa, T. Ito, M. Imamura, K. Ninomiya, K. Takahashi, Y. Tanaka, and Y. Uesugi, Investigation of Chemical Species Production Rates in Aqueous Solution Irradiated by Non-equilibrium Atmospheric Pressure Jet, 5th International Conference on Plasma Medicine (ICPM5), 19-P11-04, May 19, 2014, Nara Prefectural New Public Hall, Nara, Japan

⑤ T. Ishijima, H. Horibe, Y. Tanaka, Y. Uesugi,

Development of environmentally-friendly photoresist removal process using microwave excited bubble plasma in Water, 2nd International Workshop on Solution Plasma and Molecular Technologies (SPM-2), p.24, May 15, 2014, Korea Aerospace University, Seoul, Korea

⑥ T. Ishijima, Y. Fukumura, S. Ooi, K. Furusawa, T. Kaga, R. Yamase, K. Takahashi, Y. Tanaka, and Y. Uesugi, Enhancement of OH Radical Generation Rate in Aqueous Solution by Microwave-excited Bubble Plasma Production, ISPlasma2014/IC-PLANTS2014, 04aB02O, March 4, 2014, Meijo University, Nagoya, Japan

⑦ T. Ishijima, K. Nosaka, Y. Goto, H. Horibe, Y. Tanaka, Y. Uesugi, Development of Environmentally-Friendly Photoresist Removal Process Using Microwave-excited Plasma in Pure Water, 8th International Conference on Reactive Plasmas, 31st Symposium on Plasma Processing (ICRP-8/SPP-31), 4A-PM-O2, February 4, 2014 Fukuoka Convention Center, Fukuoka, Japan

⑧ T. Ishijima, T. Ito, R. Miyashita, Y. Tanaka, and Y. Uesugi, Investigation of Chemical Species Production Rates in Liquid Induced by Atmospheric Pressure DC Plasma Jet Irradiation, Fourteenth International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-14), J-15, p.26, January 27, 2014 Hotel Associa Takayama Resort, Takayama, Japan, 招待

⑨ T. Ishijima, K. Nosaka, Y. Goto, H. Horibe, Y. Tanaka, and Y. Uesugi, Development of Novel Photoresist Removal Process using Multi-Phase Plasma, The 1st International Conference on Surface Engineering(ICSE2013)The 50th Anniversary of the Korean Institute of Surface Engineering, p143, November 21, 2013 Haeundae Grand Hotel, Busan, Korea

⑩ T. Niwa, K. Nakanishi, Y. Imazawa, T. Ishijima, T. Kawae, A. Morimoto, Micropatterning of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Films by He Plasma Jet Assited Water Lift-off Process, The 2nd International Conference on Advanced Electromaterials(ICAE 2013), FD-2339, November 14, 2013 ICC jeju, jeju, Korea

⑪ T. Ishijima, Y. Imazawa, K. Ninomiya, K. Takahashi, Y. Tanaka, Y. Uesugi, Investigation of OH Radical Generation Rate in Liquid induced by Non-equilibrium Atmospheric Pressure Plasma Jet Irradiation, 66th Annual Gaseous Electronics Conference(GEC2013), Vol.58, No.8, p47, October 1, 2013 Princeton, New Jersey

⑫ T. Ishijima, K. Nosaka, Y. Goto, H. Horibe, Y.

Tanaka, Y. Uesugi, Novel Photoresist Removal Method using Slot-antenna Excited Microwave Plasma in Ultrapure Water, 35th International Symposium on Dry Process(DPS2013), pp.125-126, August 30, 2013, Ramada Plaza jeju Hotel, Jeju, Korea,

⑬ T. Ishijima, T. Yamahara, M. Imamura, K. Ninomiya, K. Takahashi, Y. Tanaka, Y. Uesugi, Fundamental Study of OH Radical Generation Rate Induced by Low Frequency Plasma Jet, The 9th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering(AEPSE 2013),P4-29, August 29, 2013 Ramada Plaza Jeju Hotel, Jeju, Korea

〔図書〕(計1件)  
堀邊英夫, 石島達夫 編著, 榊電子ジャーナル, Electronic Journal Archives No.1025 2014 環境に優しいレジスト除去技術徹底解説, 2014年6月4日, p118(第2章 pp.96-115)

〔産業財産権〕  
○出願状況(計1件)

名称: プラズマ生成装置  
発明者: 榎本啓士、石島達夫、中谷壽男  
権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: 特願特願 2013-156805  
出願年月日: 平成 25 年 7 月 29 日(2013.7.29)  
国内外の別: 国内

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

石島 達夫 (ISHIJIMA, Tatsuo)  
金沢大学・理工研究域・准教授  
研究者番号: 00324450

### (2)研究分担者

上杉 喜彦 (UESUGI, Yoshihiko)  
金沢大学・理工研究域・教授  
研究者番号: 90213339

田中 康規 (TANAKA, Yasunori)  
金沢大学・理工研究域・教授  
研究者番号: 90303263