

プラズマエレクトロニクス分科会会報 No. 82

2025 年（令和 7 年）6 月発行

山田、高橋、田中、財前

目次

巻頭言

プラズマエレクトロニクスのさらなる発展を期待して 名城大学 伊藤 昌文 1

寄稿

放電・プラズマ研究の科学技術史 京都大学 橘 邦英 2
慶応義塾大学 真壁 利明
名古屋大学 後藤 俊夫

学生のためのページ

大気圧プラズマを用いた超微量元素分析 東京科学大学 八井田朱音 22
沖野晃俊

研究室紹介

長崎大学 大学院総合生産科学研究科 プラズマ工学 長崎大学 大島多美子 29
研究室

海外の研究事情

Off-Campus study in the U.S. for learning in plasma 東京科学大学 Deng Siqi 34
diagnostics

研究紹介

プラズマによる多層カーボンナノチューブの表面処 中部大学 小川大輔 37
理、およびその応用の研究の経緯とこれまでの成果

第 23 回プラズマエレクトロニクス賞

プラズマプロセスのためのイオン-分子間反応衝突モデ 東京エレクトロンテ 伝宝 一樹 45
ル DNT+DM クノロジーソリュー ションズ 加藤 大輝
松隈 正明

応用物理学会講演奨励賞

F₂/Ar/H₂ ガス系を用いた SiO₂ 膜のクライオエッチング キオクシア 加藤 有真 49
における反応メカニズム解明 株式会社 片岡 淳司
飯野 大輝
福水 裕之
栗原 一彰
山梨大学 齋藤 僚
佐藤 哲也

国際会議報告

17th International Symposium on Advanced Plasma Science 岐阜大学 上坂 裕之 52
and its Application for Nitrides and Nanomaterials / 18th
International Conference on Plasma-Nano Technology &
Science (ISPlasma2025/IC-PLANTS2025)

45th International Symposium on Dry Process (DPS2024) 室蘭工業大学 佐藤 孝紀 55
第 45 回ドライプロセスシンポジウム国際会議

国内会議報告

2025 年 第 72 回応用物理学会春季学術講演会
チュートリアル講演開催報告 日立製作所 松井 都 57

2025 年第 72 回応用物理学会春季学術講演会
プラズマエレクトロニクス分科会主催シンポジウム
T14「プラズマ活性溶液とその応用」 名古屋大学 石川 健治 58
(株)スクリーン 田中 宏昌
谷出 敦

2025 年第 72 回応用物理学会春季学術講演会
プラズマエレクトロニクス分科会内招待講演 キオクシア
栗原一彰 名古屋大学 石川 健治 60
「高アスペクト比ホールエッチング研究：昔から今
(Review of last 30 years of research on high-aspect-ratio
hole etching)」

第 45 回プラズマ新領域研究会「プラズマ・微粒子間相
相互作用の揺らぎのフロンティア」 九州大学 古閑 一憲 63

第 7 回原子層プロセスワークショップ 大阪大学 唐橋 一浩 64

2024 年度プラズマエレクトロニクス講習会開催報告 日立製作所 松井 都 65

行事案内

2025 年第 86 回応用物理学会秋季学術講演会
プラズマエレクトロニクス分科会企画 名古屋大学 石川 健治 66

第 19 回プラズマエレクトロニクス インキュベーション
ホール 名古屋大学 石川 健治 68
成蹊大学 村上 朝之

第46回ドライプロセス国際シンポジウム
46th International Symposium on Dry Process
(DPS2025) 日立製作所 栗原 優 ---
愛媛大学 神野 雅文
東京エレクトロン宮城 本多 昌伸

掲示板 70

2025 年度(令和 7 年度)
プラズマエレクトロニクス分科会幹事名簿 72

2025 年度(令和 7 年度)分科会幹事役割分担 73

2025 年度(令和 7 年度) 分科会関連の各種世話人・委員
活動報告 74

プラズマエレクトロニクス関連会議日程 75

当会報への広告掲載について 76

編集後記 77

プラズマエレクトロニクスのさらなる発展を期待して

名城大学 伊藤 昌文

私が初めてプラズマエレクトロニクス分科会に関わったのは、第2回目のICRPが1994年に横浜で開催された時でした。当時実行委員の一人であられた名古屋大学の後藤教授のご指導により、まだプラズマエレクトロニクス分科会のメンバーでもなかったのですが、プロシーディング作り、会場運営の補助などをさせていただきました。その際は、まだ後藤研究室の助手になった頃で自分の研究分野とは異なりましたが、国際会議の準備や運営の仕方を勉強させていただき、その後のISPlasmaなどの国際会議の運営にその経験を生かすことができました。その後、間もなく研究室にプラズマ関連装置と一緒にAFM/STMが導入されることとなり、当時AFM関連の研究をしていたこともあり、先輩でもある名古屋大学の堀勝先生から一緒にプラズマの研究を進めようという勧誘され、プラズマの世界に入りました。プラズマの半導体プロセスに関する研究を進めると今までの研究分野では経験できなかった予想外の結果を多く経験することができ、プラズマエレクトロニクス分野の研究に没頭しました。この経験がその後の研究に非常に役立ちました。

その後、和歌山大学に異動となり、その頃注目され始めた大気圧プラズマを用いてカビの殺菌などバイオ応用に関する研究を始めました。特にプラズマによるカビの殺菌は、近くの果樹試験場の研究員の方からのご相談を受け研究を始めました。その後、名城大学に転勤となった際に、農学部や薬学部で共同研究ができる教員を紹介していただき、2014年に農学や薬学分野の応用を目指したプラズマバイオ科学技術研究センターを設立していただきました。発足当初は、それぞれの分野の専門用語が全く分からず、メンバーの協力を得て相互の理解を深めるためのセミナーを頻繁に行うことで、相互理解を深めることができ共同研究が進展しました。

プラズマのバイオ応用に関する研究分野に携わってから20年近くになりますが、新たな発見の連続で、非常に奥が深く楽しい研究分野に出会えたことを近年感謝しております。

このようにプラズマ研究は異分野融合に非常に適した研究分野で、今後も新しい分野との融合研究でさらなる発展が期待できます。名古屋大学の堀勝先生が代表になられたプラズマ医療分野の研究や九州大学の古閑一憲先生代表のプラズマ種子科学分野の研究は全国のプラズマと医療、プラズマと農学情報科学関連分野との融合研究として発展しております。今後、プラズマの半導体プロセスをはじめとするデバイス応用分野のようにさらに大きく発展することが期待できます。

そのためには、プラズマとバイオに精通した次世代人材が重要となり、各分野の専門家が揃った会議等に若手が自由に参加でき発言できる環境や学生がその魅力に触れる機会を提供することが重要となります。

プラズマエレクトロニクス分科会では新領域研究、講習会、インキュベーションホールなどの事業が積極的に運営されております。

さらなる人材の確保のためには、高校生や研究室を選ぶ前の学部生に対して、プラズマの魅力を積極的に発信する取り組みが重要になると思います。

プラズマは半導体プロセスから医療、薬学、農林水産、宇宙分野まで非常に幅が広い応用が期待できます。気づけば私も分科会では最年長となりつつあります。今まで諸先輩をはじめとする皆様と開拓してきたプラズマ研究のすばらしさと人脈の豊かさに感謝して、多くの若い学生にプラズマの魅力を皆様と一緒に伝えることで、プラズマエレクトロニクス分科会がさらに発展することを期待しております。

放電・プラズマ研究の科学技術史

橘 邦英（京都大学名誉教授）、真壁利明（慶應義塾大学名誉教授）
後藤俊夫（名古屋大学名誉教授）

1. はじめに

1990年に、応用物理学会にプラズマエレクトロニクス分科会が設けられて35年が経とうとしている。四半世紀先の2050年に向かってロードマップも最近作成された。この機会に、近代の放電・プラズマ研究の始まりに立ち返って、本研究分野がどのように形成されてきたか、その歴史を取りまとめ、記録に残すことも必要と思われる。

この解説では、18世紀末頃からの放電現象の観測に始まり、放電物理や気体エレクトロニクスからプラズマ理工学の学術体系が構築され、その中から本分科会の範疇とするプラズマエレクトロニクスの分野が形成されていく、1990年代までのおよそ二世紀にわたる放電・プラズマ関連の科学技術史を、時代的な社会背景も織り交ぜながら、概ね年代に沿ってその内容を分類し、BiographicalでBibliographicalな視点から記述していく。

2. 静電気の時代

ギリシャ文明の時代、Thalesが摩擦による帯電現象を観察して記録に残している。その後、帯電・放電現象の理解で大きな進展は無かった。17世紀になって、von Guerickeが手動の静電気発電器で放電の実験をしており、18世紀にはより大型の発電機器や、蓄電器（ライデン瓶）が作られ、電気の種類分けなどがなされてきた。同世紀中頃にはFranklinの凧による雷電気の実験が行われ、後半にはCoulombの法則の発見やLichtenberg図形の観測がなされている。世紀末にはGalvaniが動物電気を発表し、その原理を追求してVoltaが電堆（電池）を発明したのが1800年である。その頃は、ナポレオンがフランス革命を拾収して、欧州を席捲していた時代であった。

3. 動電気の発明から各種粒子発見の時代

3.1. 放電現象の観測

そのボルタ電池を用いて、1802年にPetrovが大気中の放電実験を行っているが、その後1810年頃にDavyが1000個以上のボルタ電池を用いた実験を行い、その放電の様相をアークと命名した。

Davyの弟子で、苦労人でもあったM. Faradayは電気分解の実験で、ギリシャ語から取ったAnode (road up), Cathode (road down), Ion (to go)などの用語を作っているが、減圧空気中での放電構造の中にファラデー暗部を発見している(Faraday 1834)。

FaradayやHenryによる電磁誘導の発見から、発電機や電動機などの動電気技術が発展していった19世紀の半ばには、Ruhmkorffが誘導コイルを発明して、高電圧が利用できるようになった。その頃に、J. H. Geißlerがガラス管に白金線を封入したガイスラー管を製作し、自身で開発した水銀サイホンポンプを用いて、J. PlückerやJ. W. Hittorfと真空放電の実験を開始した(Plücker 1859)。真空度は10 Pa程度までだったが、それでも管壁に陰極線の影ができることに気付いていた。また、Hittorfはガスの種類や圧力によって放電管が違う色に光ることを観測している(Hittorf 1869)。

この頃には、物理学ではJ. C. Maxwellが電磁気学の体系を構築し(Maxwell 1865)、L. E. Boltzmannが原子の存在を仮定した統計熱力学で、ボルツマン方程式を導いていた(Boltzmann 1872)。また、動電気としての発電機や電動機などの電気機器が実用化していった時代でもあった。社会的にはヨーロッパの諸国で次々と国民国家の建設が始まり、米国では南北戦争、日本では明治維新というように市民戦争が起っていた。

その後まもなくW. Crookesは、Sprengelが1874

年に発明した水銀ピストンポンプを用いて、100～5 mPa 程度まで排気できる高真空度のクルックス管を開発した(Crookes 1879)。それを用いて、E. Goldstein や P. Lenard, J. Perrin らが陰極線の性質を色々と詳細に調べている(Goldstein 1877; Lenard 1894; Perrin 1896)。

その頃、W. de la Rue らは、14,400 個もの Zn-Ag 電堆を用い、様々な形状の放電管中での放電の形態を細かく観察した。その中で、本来の写真家の技を活かし、図 1 のようなストリーション(放電縞)の撮影に成功している (Rue de la 1878)。一方、F. Paschen は放電開始電圧 V とガス圧・電極間距離の積 pd に関するパッシェンの法則を発見しており(Paschen 1889)、E. Warburg はコロナ電流と電圧の関係式を発表している(Warburg 1899)。

3. 2. 各種の粒子の発見

この流れの中で、1897 年に Cambridge 大の J. J. Thomson は、自身が corpuscle と呼んだ陰極線粒子を発見した (Thomson 1897, 1898, 1899)。それは先に G. J. Stoney が electron(当初は electroion)と名付けていたものと同じだったので (Stoney 1881)、後年その名称が使われることになった。Thomson は実際に比電荷 m/e を初めて測定したのであるが、通例、彼が電子の発見者となっている。素電荷量 e については、1898 年に弟子の J. S. Townsend が電気分解のイオンの電荷から測定を行ったが (Townsend 1898)、後年 R. A. Millikan が改良型霧箱でより精密な値を測定した(Millikan 1909)。また、Thomson は Townsend や F. W. Aston とともに放射線照射による気体の導電現象の研究もしていた。

Townsend は、1900 年に Oxford 大に移ったあと、数多の努力の末に石造の電磁気専用の研究棟を完成させ、その研究を引き続き発展させた。その中で、気中の電子衝突による第一イオン化係数(α 係数)や、電極表面での陽イオンの衝突による第二イオン化係数(γ 係数)を導入した電子増倍機構を提唱している(Townsend 1903, 1912, 1915)。この時点から放電現象が定量的な放電物理として研究の対象になってきたといえる。Townsend はまた、火花放電条件の研究から、破壊の前にタウンゼント放電と呼ばれる一様で安定な電離増倍が維持される

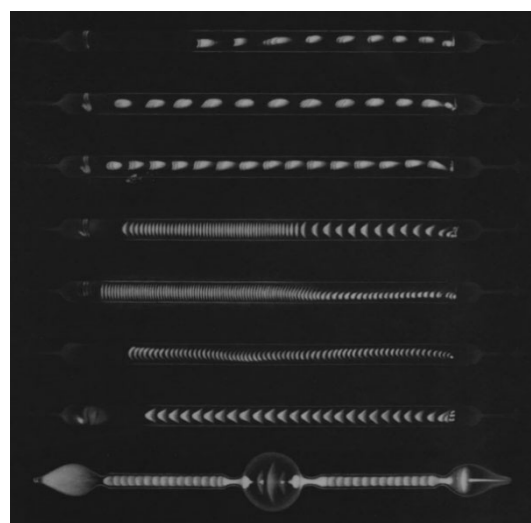


図 1 de la Rue の観察したストリーションの写真 (Rue de la 1878, Phil. Trans. Roy. Soc. **169**, 232)

状態が存在することを見出している。

一方、Aston の方は J. J. Thomson の助手になる前に Birmingham 大で真空放電の研究をしており、その中で放電構造にアストン暗部を発見した (Aston 1907, 1912)。その後、Thomson と共にカナル線(陽イオン)の磁界による偏向の研究を進め、Ne の同位体の存在を発見している。それが後にノーベル化学賞を受賞することになる質量分析器の発明につながる。

この頃の時代背景では、1901 年にヴィクトリア女王が逝去し、強大な大英帝国に陰りが見え、子孫の血縁関係で結ばれていたヨーロッパ諸国の力関係にも微妙なひずみが生じてきた。その一方で、工業力が急速に発展したアメリカの影響力が強大になってきた。このような世界のバランスの変化で、来るべき二つの世界大戦へと向かっていった。

3. 3. 各種の放電形態の解析

気体放電現象では、火花が起って音が発生し、ストリーマが進展していく。続いて部分的な破壊状態のコロナ放電が発生する。コロナという呼称については、1904 年に Ryan、1905 年に Russel の使用例がある。減圧下では全路破壊のある条件内で、空間的に一様に発光する放電が持続される。それをグロー放電と呼ぶ。さらに電流を増やすと、放電路が集中するアーク放電へと移行する。ここでは、放電形態の移行の順ではなく、それぞれの

形態の研究を年代的な流れに沿って説明する。

(1) アーク放電

アーク放電の研究は、先に述べたように、1810年頃に Davy らによって始められている。その後、1862 年にアーク灯としてイギリスのダンジネス灯台に使用され、日本でも 1878 年に街路灯として使用された。20 世紀初頭には、イギリスの女性研究者がアーク放電の研究に関する大部の書籍を著している(Ayrton 1902)。その後、アーク放電は主に金属の溶接・溶解・加工などの工業的用途で発展していった。再び照明で活用されるのは、1960 年の中頃にメタルハライド(MH)ランプやその他の高輝度放電(HID)ランプの開発が続いてからである(1912 年に Steinmetz が MH ランプの原型を発明していたとの説もある)。

(2) コロナ放電

コロナ放電について、1878 年に Röntgen が針対平板電極で空気の圧力と放電開始電圧の関係を報告し、先述のように、Warburg がコロナ電流と電圧の関係を二次式で示している。その後、F. Peek らの実用的な研究が進み、S. Whitehead がコロナに関する広い解説論文を著している(Whitehead 1927)。コロナ放電のストリーマが対極に到達し、二次ストリーマが戻っていった持続的な放電になると、通常はアーク放電に移行していく。しかし、誘電体バリア放電(DBD)では、片方あるいは両方の電極をガラスなどの誘電体で被覆しておくことによって、誘電体表面に蓄積される電荷で実効的な電極間電圧が低減されるという負帰還作用が働き、フィラメント状であっても安定なパルス放電が継続できる。1857 年には W. von Siemens が DBD(無声放電とも呼ばれる)を用いてオゾン生成を行っている(Siemens 1857)。現代では、同軸型や平行平板型の DBD が、オゾン生成に加えて種々の環境技術にも利用されている(Kogelschatz 2003)。

(3) グロー放電

グロー放電の構造については、1834 年のファラデー暗部の発見に始まって、1878 年に de la Rue らが放電縞を観測し、1907 年に Aston がアストン暗部を発見してきたことなどは上述の通りである。陽光柱の部分については、Hittorf がその長さの上

限を調べようとして、ガラス管を部屋中に折り返して引き伸ばして実験していたとき、突然、窓から猫と犬が飛び込んできて無残に壊されてしまったという逸話がある。ともかく、その後には蛍光灯やネオンサインなどの照明用光源として、広く利用されていった。

(4) 高周波放電

19 世紀の後半に高周波誘導コイルや高周波変圧器(テスラコイル)が発明され、それらを用いた無線通信や送電の実験とともに、高周波放電の実験も試みられてきた。高周波やマイクロ波での放電現象は、第二次大戦中にレーダーなどの戦時研究と関連して、国内外で強い関心が持たれていた。しかし高周波放電・プラズマ研究の本格的な始まりは戦後のことで、後述のように、MIT の Allis や Brown らが中心的な役割を果たすことになる。

3. 4. 放電物理の研究

1915 年から 1935 年頃までの約 20 年間は、二つの大戦の間の比較的平和で繁栄した時期であり、戦間期と呼ばれているが、その中頃に量子力学が誕生している。しかし、ロシア革命や世界大恐慌、ナチスの台頭など、社会や経済は激動と激変の時代でもあった。

この戦間期に、物理学としての放電研究も大きく発展した。その主人公の一人である I. Langmuir は 1881 年にニューヨークで誕生した。ドイツ Göttingen 大学の Dolezalek の下で、ネルンスト・ランプ(ノーベル化学賞受賞者の W. Nernst が発明したセラミックフィラメントのランプ)の研究で学位を取得し、1909 年に GE 社の研究所に入っている。そこで部下の L. Tonks とともに Ar ガス封入電球や蛍光灯の研究を進める中で、電離気体に“Plasma”という名称を与え、その基本的特性を定量的に解析するという画期的な業績を上げた。

まず、探針法(ラングミュアプローブ)を開発し、電子密度 n_e や電子温度 T_e を測定して(Langmuir, Mott-Smith 1924; Mott-Smith, Langmuir 1926)、電子エネルギー分布の概念を提唱している(Langmuir 1925)。図 2 はそれらの研究に用いられた放電管の一例である。プラズマの命名はその直後の 1927 年であったが、その経緯に関する逸話が遺されてい

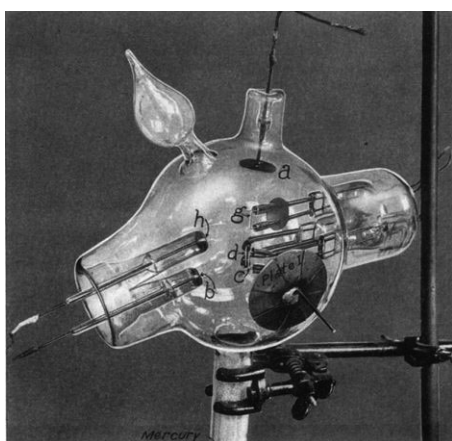


図2 Langmuir らが計測に使用していた放電管
(GE Museum of Innovation & Science)

る(Mott-Smith 1971)。続いて、Tonks と共同でプラズマ振動や陽光柱理論の論文を発表した(Tonks, Langmuir 1929a, 1929b)。また、これらの業績も含めて、その頃までの気体放電の研究を2編の解説論文として取りまとめている(Compton, Langmuir 1930; Langmuir, Compton 1931)。なお、陽光柱理論で Langmuir らが無衝突の自由落下モデルを用いたのに対して、W. Schottky は両極性拡散を用いたモデルを提唱している(Schottky 1924)。

同時期に、ヨーロッパではオランダのフィリップス社の研究者たちが活躍していた。Eindhovenにある同社の研究所では、F. M. Penning が低圧の希ガス放電中で準安定原子によるペニング効果を発見し(Penning 1927)、Ne ランプや蛍光灯の効率向上に貢献した。続いて、ペニングゲージ真空計も考案して商品化している。彼の部下であった M. J. Druyvesteyn は探針法で電子エネルギー分布を調べ、電子と中性粒子の衝突が多い系ではマクスウェル分布と異なるドリユベシュテイン分布となることを発表している(Druyvestein 1930)。また、二人は共同で低圧気体放電の解説論文を著している(Druyvestein, Penning 1940)。

なお、電子エネルギー分布に関して、同時期に MIT の P. M. Morse や W. P. Allis らが、外部電界の下で弾性衝突を受ける系での速度分布関数を、エネルギーと運動量の詳細平衡の式から導出することを試みている(Morse *et al* 1935)。

逆に年代は少し遡ることになるが、ドイツでは

Geißler や Hittorf、Röntgen らが活躍した後も放電研究は盛んで、シュタルク効果を発見した J. Stark が Greifswald 大に招聘した R. Seelinger は、陰極線が気体中で減速することを発見した(これが後にノーベル物理学賞を受賞した Frank-Hertz の実験につながっている)。Seelinger のもと 1946 年に同大学に気体放電物理研究所ができ、それが現在の低温プラズマ物理研究所(INP)へと移行している。

一方、1930 年頃の Siemens 社には M. Steenbeck と A. von Engel が同僚として在籍し、気体放電の基礎研究を共同で行っており、有名な書籍を共著で遺している(Engel, Steenbeck 1932, 1934)。

1940 年代になって、火花放電やストリーマに関する研究も再び盛んになった。幼少期にスイスからアメリカに移住した L. B. Loeb は Chicago 大で学位を取り、California 大 Berkeley 校の教授となるが、そこにイギリスから J. M. Meek が門下に加わって、本格的なストリーマの理論研究が始まった。Meek は正イオンの空間電荷電界を考慮したストリーマモデルを提案し(Meek 1940)、それを両者で改良した結果を著書として出版している(Loeb, Meek 1941)。その後、H. Raether が電子の空間電荷電界を考慮したモデルを(Raether 1941)、R. C. Fletcher が電子とイオンの両方の空間電荷を考慮したモデルを発表している(Fletcher 1949)。

3. 5. 日本における放電研究の始まり

日本の放電研究は、昭和の初期頃から鳥山四男(東北卒)、浅見義弘(東大卒)、本多侃士(東大卒)の3人によって始められた。何れも電気工学科の出身であった。本多は理研(東大併任)の西健の下で気体の放電破壊の研究を進め、払子コロナの論文を出している(本多 1927)。その後、東大(理研併任)に戻って高周波の火花放電の理論研究を行い、それが武田進や玉河元の実験的研究につながっている。

本多が東大で始めた放電物理談話会(放談会)には、この二人に加えて内藤克彦、森為可、御所康七、三好保憲、鳳誠三郎らが参加して、放電物理のメッカとなり、揺籃期の役割を果たした。

鳥山は卒業後ヨーロッパに留学し、ドイツではアーヘン工科大学の Rogowski の下で絶縁油の研究をしている。帰国後は、北大に着任して電荷図

の研究を行った。その後一時期、日立中研の所長を勤めたが、東北大を経て武蔵工大に移った。

浅見は電気試験所を経て北大に着任した。その後 12 年余りヨーロッパ各地に駐在して高周波放電などの研究を続けた。帰国後は同大電子研の所長や工学部長を務め、定年後は成蹊大学に移って、マイクロ波スロットアンテナや気体レーザーの研究を続けた。三好は阪大を経て名古屋工大に着任し、火花放電の進展路の研究などを進めた。その集大成としての著書を遺している(三好 1977)。

3. 6. 関連技術の発展

放電・プラズマの実験的研究には、真空や気体の分離・精製、電源などの技術の発展が必要であった。ここで、少しその歴史に触れておきたい。

1874 年にマクラウド真空ゲージが発明されてから、それとスプリングポンプを組合せた実用排気装置が売り出された。1905 年には Gaede が水銀回転ポンプ、1907 年に油回転ポンプを開発し、1915 年には水銀蒸気拡散ポンプを開発している。Langmuir も 1916 年に高排気速度の水銀拡散ポンプを発表した。その後、1928 年になって Burch が高真空用の Apiezon oil を開発し、油拡散ポンプに使用した。1930 年代には Hickman が分留型油拡散ポンプを開発して、高真空が容易に得られるようになった。その後、ターボ分子ポンプが商品化されるのは、1950 年代の半ばになってからである。

気体の分離・精製では、1890 年に Dewar が空気の液化に成功した。1895 年に J. Strutt (Rayleigh 卿) がその中から Ar を発見し、その功績でノーベル物理学賞を受賞した。Ramsay も 1895 年に He の分離に成功し、1898 年には Ne, Kr, Xe を発見した。

その他の関連技術としては、1897 年 Braun によるブラウン管の発明、1899 年 Duddell の可動コイルオッシログラフ、1902 年 Hewitt の水銀アーク整流器、1907 年 de Forest の三極管、1912 年 Rogowski のロゴスキーコイル、1920 年 Hull のマグネトロン(1927 年岡部金次郎の陽極分割型マグネトロン)、1924 年 Marx の高電圧マルクス回路、1927 年 Black のフィードバックアンプ(OP アンプの原型)、1927 年 Shockley の接合型トランジスタの発明、同年に Tektronix 社のトリガー掃引オッシログラフの開発

などがなされ、それらの革新技术が放電・プラズマ研究に直接的、間接的に寄与している。

機械式の計算機は 17 世紀の Leibniz らの発明から始まったとされるが、1923 年に大本寅次郎が改良した手回し式タイガー計算機などが、1960 年代に電子卓上計算機(電卓)が開発されるまで、数値計算に大いに活用されてきた。コンピュータでは、1945 年に von Neuman がプログラム内蔵式のものを提案し、以来、集積回路の開発とともに発展してきた。1960 年代、放電・プラズマのシミュレーションは大規模メインフレーム型コンピュータで行われた。その後、ミニコンやパソコンの性能が上がり、かなりの数値シミュレーションを担えるようになった。また、マイクロプロセッサの開発も 1968 年頃から進捗し、計算環境が向上した。

4. 量子力学の形成と気体エレクトロニクスの時代

4. 1. 電子・原子・分子・イオンの衝突過程

1925 年に Heisenberg の行列力学、1926 年に Schrödinger の波動力学、1928 年に Dirac の相対論的量子力学が相次いで発表された。それによって電子や原子・分子の像が明確になるとともに、それらの衝突過程が理論的に取り扱えるようになり、放電物理の研究がより定量的に進められるようになった。

その研究にいち早く取り組んだのは Cambridge 大の N. F. Mott である。彼は Fowler の指導の下で理論物理を学ぶが、1930 年頃から Rutherford の研究室で原子核や衝突理論の研究を始めている。一方、彼より一回り若い H. S. W. Massey は、ニュージーランドに生まれ、Melbourn 大から Cambridge 大に進み、同様に Fowler の指導を受けている。1933 年には、その二人の共著による原子衝突の成書が出版されている(Mott, Massey 1933)。Mott はその後 Bristol 大に移るが、1954 年に Rutherford の後任として戻っている。その頃には、研究テーマも金属の物性に変更していた。Massey は一時期 Queen's University Belfast に移った後、University College London に落ち着き、E. H. S. Burhop らを招聘して精力的に衝突理論の研究を続けている。彼

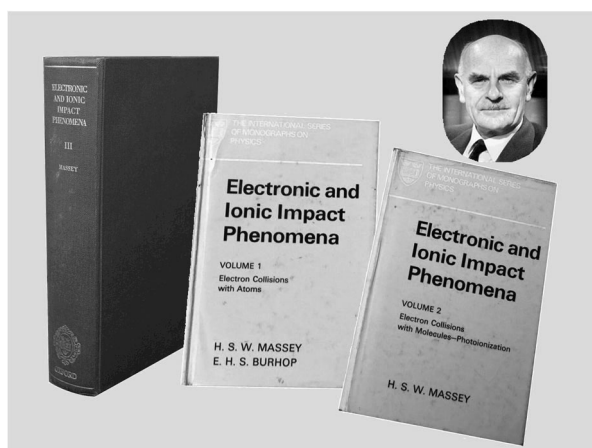


図3 Massey *et al* の著書 (Vol. 1~3 表紙写真と肖像写真(Wikipedia より)の合成)

らは電子やイオンの衝突過程に関して、図3に示すような、3巻からなる大部の著書を出版している(Massey *et al* 1969, 1971)。その後、H. B. Gilbodyも加えて再結合や重粒子間的高速衝突を扱った第4巻や、低速ポジトロンやミュオンの衝突に関する第5巻も出している(Massey *et al* 1974, 1975)。

日本の物理学の歴史は、幕末に欧米へ渡航した福沢諭吉が著した「窮理図解」ぐらいまで遡ることになるが、実質的には明治維新後に新政府の留学生としてドイツで Helmholtz や Boltzmann に学んだ長岡半太郎や、その弟子で 1920 年代中頃にデンマークの Bohr らに学んだ仁科芳雄からが始まりであろう。続いて東大では小谷正雄が原子分子物理学、高嶺俊夫(理研)から藤岡由夫が分光学、高橋秀俊が電磁気学などを立ち上げていった。これらは後にプラズマの基礎となる学理である。

話は少し先走ることになるが、戦後、その小谷の弟子となった高柳和夫は、1955 年にロンドンの Massey の下に留学して、衝突理論の研究を開始した。高柳は、電子・原子・分子の衝突の入門書や専門書を著す傍ら、1976 年に原子衝突研究協会(現・原子衝突学会)を立上げており、直弟子の市川行和や立教大の小川岩雄、理研の島村勲や渡辺カ、東工大の旗野嘉彦、上智大の田中大らが参加している。

この辺りで背景を元の時代に戻すと、1939 年にナチスのポーランド侵攻から第二次世界大戦が始まり、わが国も 1941 年に参戦している。この大戦では、進歩した科学技術が生んだ大量殺戮兵器に

よって、全世界で 7 千万人を越える死者が出た。現在にまで甚大な影響を及ぼしているのは原子爆弾の開発と実際の使用である。それでもなお、各国で原爆や水爆が製造され、拡散していった。

その後、反核平和運動が広がっていく中で、1955 年の第一回原子力平和利用国際会議では、高温プラズマを用いた制御核融合の可能性が取り上げられ、以後のプラズマ研究へと続いていくことになる。また、戦時中に通信やレーダー開発に従事していた研究者の多くが、戦後、マイクロ波や高周波の放電研究に関わっていくようになる。

4.2. 荷電粒子の拡散・輸送とエネルギー分布

戦後、ようやく研究環境が落ち着き、気体エレクトロニクス(Gaseous Electronics)と呼ばれる分野が立ち上がってくる。その中心となるのは、電界や磁界の下での荷電粒子群(swarm, スウォーム(近年ではスウォームと表わされるが、本稿では歴史的な表現を用いる))の拡散・輸送現象の理論とシミュレーションの研究である。

ところで、古今東西に「必要は発明の母」の諺があるように、現在の高度情報化社会を支えている基盤技術の陰には、必ず目的志向型の基礎研究の歴史がある。研究者は科学と技術の幾多の階層を通して影響し合いながら、スウォーム理論やシミュレーション技法を構築してきた。現在では計算プラズマ科学(Computational Plasma Science)が放電・プラズマを研究する際の方法論として、実験や理論とともにその一翼を担っている。これは戦後から 1970 年代後半までの基盤整備に負うところが大きい。その発展のステップを概観しよう。

(1) 荷電粒子スウォーム理論とボルツマン方程式

上述のように、戦中から戦後にかけてマイクロ波(μ 波)放電現象の解明が進んだ。特に、局所 AC 電界の下でガス中を輸送される電子のエネルギー分布 $f(\epsilon)$ の支配方程式が、米 Westinghouse 社の T. D. Holstein によってボルツマン方程式をもとに微分方程式の形にまとめられた。それにより、電子密度が位置や時間に対して一定値、あるいは指数関数的変化を持つとき、 $f(\epsilon)$ と輸送パラメータの理論値を求める道が開かれた(Holstein 1946)。

これと独立して、MIT の H. Margenau は高周波

電界下の電子輸送の支配方程式を導出している。電子が局所電界のもとで輸送される領域(local regime)で、電子輸送理論の基盤となっている(Margenau 1947)。

荷電粒子が一樣電界の下で輸送される際、その空間分布が自身の輸送に及ぼす効果が Bell 研の G. H. Wannier によって解析された(Wannier 1953)。圧力が低くなると、その場の電界だけに依存しない領域(nonlocal regime)が現れる。この領域の電子輸送理論のアイデアが、ボルツマン方程式をもとに L. B. Bernstein と Holstein により提案された。そこでは、位置 r と全エネルギー ε_T を変数とした $f(\varepsilon_T, r)$ の支配方程式が提示された(Bernstein, Holstein 1954)。通常、 $f(\varepsilon)$ の支配微分方程式は逆伝搬法(Backward Propagation Method, BPM)により数値解法されるが、B. Sherman は BPM が収束解を与えることを数学的に確認した(Sherman 1960)。

その後、分子のポテンシャルエネルギーの一部が電子に吸収される超弾性衝突の効果を含めた電子スウォームパラメータについて、Westinghouse 社の L. S. Frost と A. V. Phelps がコンピュータによる数値解析を行っている。この段階で、ガス温度 T_g にある分子の回転励起が電子輸送に及ぼす効果が把握され、同時に H_2 と N_2 分子の衝突断面積セットが提示された(Frost, Phelps 1962)。

ここまでの電子スウォーム理論は、その速度分布がほぼ等方である、いわゆるボルツマン方程式の二項近似のもとで発展してきた。Bell 研の G. A. Baraff と S. T. Buchsbaum は非等方な速度分布の存在とその影響をボルツマン方程式に戻って論じている(Baraff, Buchsbaum 1963)。一方、DC 電界下のガス中で一様な、あるいは指数関数的な空間分布をもった電子のスウォームパラメータをボルツマン方程式の二項近似で数値解析し、併せて衝突断面積セットを予測する手法が、Swansea 大の W. R. L. Thomas によってほぼ確立された(Thomas 1969)。

電子の縦方向、横方向拡散係数が互いに異なる値を持つことが実測され、これを理論的に解明する努力が 60 年代後半になされた。TUT (Trondheim University of Technology) の H. R. Skullerud ならびに Westinghouse 社の J. H. Parker Jr. と J. J. Lowke

は、それぞれ独立に、電子の速度分布関数とその空間分布の影響を受ける形に支配方程式を発展させ、拡散係数の異方性(拡散テンソル)を理論的に定式化した(Skullerud 1969; Parker Jr, Lowke 1969)。

日本でのスウォーム研究は、少し遅れて 1960 年代末から 70 年代にかけて、武田進、小川岩雄、森為可、田頭博昭らによって始められた(小川 1974)。

(2) モンテカルロ法による電子スウォームのシミュレーション

現在、モンテカルロ(Monte Carlo, MC) 法と呼ばれる擬似乱数を用いて衝突散乱過程をシミュレーションする方法が、University College Nottingham の G. D. Yarnold によって考案されている。Yarnold はモンテカルロ法という言葉を用いてはいないものの、一樣電界の印加されたモデルガス(剛体球)中を運動する電子スウォームの衝突と散乱を確率的にシミュレートし、そのエネルギー分布を考察する手法を提案している(Yarnold 1945)。

その後、日本の電気通信研究所の伊藤富造と武者利光が現在 MC 法と呼ぶ、コンピュータで擬似乱数を生成しながらガス中を運動する電子の軌跡を、衝突断面積データセットをもとにシミュレートする離散的手法を開発し、He 中の電子エネルギー分布を初めて明らかにした(Itoh, Musha 1960)。

電子輸送を数値計算から研究したグループの一つが UCS (University College Swansea) である。その研究が、1960 年代の中頃、超高電圧発生器とその医用応用などの分野の発展期を支えた。Thomas 兄弟は MC 手法で電子エネルギーの緩和過程などを考察している(Thomas R, Thomas W 1969)。

5. プラズマ物理学としての体系化の時代

5.1. 放電・プラズマの基礎物性

電離気体の集合体が Langmuir によって plasma と命名されたのは 1927 年であるが(先述)、以後、その名前はなかなか浸透しなかった。系統的なプラズマの研究が進むのは第二次大戦後しばらくしてのことになる。ここでは、その頃までに解ってきたプラズマの集団的特性を整理しておく。

(1) 電界・磁界中での荷電粒子の運動

磁界中の荷電粒子の運動については、E. Riecke

が早くも 19 世紀末に出した論文の中で、サイクロトロン運動について述べている(Riecke 1881)。またその頃、電界と磁界によって荷電粒子が受けるローレンツ力が定式化されている(Lorentz 1895)。

(2) 荷電粒子の集団的挙動

20 世紀に入って四半世紀が過ぎ、量子力学が誕生する頃には、P. Debye と E. Hückel が電解液中での荷電粒子の遮蔽距離について、“デバイの長さ”の概念を提唱しており(Debye, Hückel 1923)、後年それが電離気体のプラズマにも拡張された。

プラズマ中で荷電粒子が相互作用しながら拡散していく両極性拡散現象は、先述のように、1924 年に Schottky が陽光柱理論の中で提唱したものである(Schottky 1924)。同年に Langmuir らは探針法を考案して電子密度や温度の測定を行い、プラズマの電子エネルギー分布の概念を提唱している(Langmuir 1925)。また、プラズマと電極や器壁、探針などの表面との間に電荷中性条件が破れるシース(鞘)領域が生成されることも調べている(Mott-Smith, Langmuir 1926)。この後、D. J. Bohm らはシースの生成条件について詳細な検討を加えている(Bohm *et al* 1949)。

(3) プラズマ中の波動伝搬

プラズマ振動にあたる最も古い記述は、Rayley が遺したもので、J. J. Thomson のブドウパン型の原子模型の中の干しブドウに当たる電子の振動に関するものとされている。しかし、実際のプラズマ振動については、やはり、1929 年の Langmuir らのものになろう(Tonks, Langmuir 1929a)。その後、1942 年に H. Alfvén が磁気流体力学(MHD)の中で、磁場中を伝わる横波(アルヴェン波)の存在を予測している(Alfvén 1951)。また、1946 年には L. Landau が、粒子間の衝突が無視できる無衝突プラズマ中において、波動と粒子のエネルギー交換で波動のエネルギーが減衰する効果(ランダウ減衰)を理論的に予測している(Landau 1946)。

磁界中のプラズマの様々な波動伝搬を模式に表現したわかりやすい図表として、CMA ダイアグラムが知られている。これは、1955 年に P. C. Clemmow と R. F. Mullaly によって考案されたものを、1959 年に Allis が改良してまとめ直したもの

である(Allis *et al* 1963)。Allis は Gaseous Electronics Conference (GEC)の主要創設者の一人でもある。

(4) 放電・プラズマの基礎方程式

ここで、電離気体中の粒子群の集団的運動を取り扱う基礎方程式とその成り立ちの歴史や適用例について述べる。

ナビエ・ストークス方程式は、ニュートン流体の運動方程式として、19 世紀の中頃 C. L. M. H. Navier と G. G. Stokes によって導かれた (Navier 1823; Stokes 1845)。電子とイオンから成るプラズマの流体としての挙動は、ナビエ・ストークス方程式をマクスウェル方程式(ポアソンの式)などと連立して解くことで予測される。

ボルツマン方程式は、既に 1872 年に誕生していた(先述)。放電物理の研究が進むにつれて、荷電粒子の輸送現象を記述する支配方程式として、そのモーメント方程式とともに使用されるようになった。電子と分子の二体衝突が主なバルクプラズマでは、三次元での電子速度分布がほぼ球形となる。これは速度分布関数がルジャンドル関数の最初の 2 項で表現できることを意味し、電子速度分布の二項近似と呼ばれる。近年では多種のガスに関する電子衝突断面積がデータベース化されてきており、それに伴って二項近似の下で電子輸送係数や電子エネルギー分布の計算ができる公開ソフトウェアが出現している(例えば、LxCat 2005)。

ボルツマン方程式の両辺に $\mathbf{v}^k$ ($k = 0, 1, 2, \dots$) を掛けて積分し k 次の速度モーメントをとると、荷電粒子の (i) 数密度連続式 ($k = 0$)、(ii) 運動量保存式 ($k = 1$)、(iii) エネルギー保存式 ($k = 2$) などが得られる。流体(連続体)モデルでは、マクスウェル方程式(特にポアソンの式)と電子やイオンの (i), (ii), (iii) 式などを連立して数値解法することで、電子やイオンの数密度分布、電界分布や平均エネルギー分布などが時間と空間の関数として求まる。なお、速度分布の異方性が強い高 E/N 域では、ルジャンドル級数展開の高次項まで考慮した多項近似理論が用いられる。また、ボルツマン方程式の時間発展を解いていく直接解法も開発され(Kitamori *et al* 1978)、電子輸送の緩和過程や高周波電界の下での周期定常解などに力を発揮している。

A. A. Vlasov は、低ガス圧で高電離度の下で(遠距離)多体衝突が主となるプラズマに対して、ボルツマン方程式の右辺の衝突項がないブラゾフ方程式を考案した(Vlasov 1945)。荷電粒子間の遠距離衝突(クーロン衝突)はマクスウェル方程式を通して左辺の電磁界の力の中に含まれるので、波動などの集団的相互作用を扱うのに適している。

一方、フォッカー・プランク方程式では、クーロン衝突(小角度散乱)を確率過程(マルコフ過程)として扱い、右辺の衝突項を動摩擦係数と速度拡散テンソルを用いて表す。この方法は本来ブラウン運動の解析に考案されたものであるが(Fokker 1914; Planck 1917)、核融合プラズマの解析などに用いられている。

5.2. 放電・プラズマのシミュレーション

シミュレーション手法には流体モデルと粒子モデルがある。前者は電子とガス分子の衝突がその特性に大きな影響を及ぼすガス圧力の低温プラズマ(collisional plasma)で使用され、後者は電子がガス分子とほとんど衝突しない低圧高密度プラズマ(collisionless plasma)で使われる。両者の利点を生かしたハイブリッドモデルも実用化されている。

(1) 流体(連続体)モデル

平行平板型の DC グロー放電が Diamond Ordnance Fuse (DOF) Lab の A. L. Ward によって、拡散項のない電子とイオンの連続式とポアソン方程式から数値解析された(Ward 1958)。この計算は FORTRAN 言語でプログラムする初代科学技術計算機(IBM704)で行われ、低温プラズマモデリングで記念碑的研究となった。

荷電粒子がドリフトと拡散で輸送される領域が共存するような流体素子(半導体や放電)のシミュレーションで出会う数値不安定性を防ぐための陰解法アルゴリズムが、Bell 研の D. L. Sharfetter と H. K. Gummel によって提案された(Sharfetter, Gummel 1964)。現在、Sharfetter-Gummel スキームとして広く利用されている。流体モデルでは、荷電粒子の輸送パラメータが必要となる。UCS の J. Dutton は JILA (Joint Institute for Laboratory Astrophysics)の協力の下、電子輸送パラメータのデータベースをまとめている(Dutton 1975)。

(2) PIC/MC モデル

1950 年代、低圧高密度プラズマを念頭に、無衝突プラズマをシミュレーションする手法として、Particle-in-Cell (PIC) 法が開発され、計算機実験と呼ばれる分野の一翼が始動を始めた(例えば、Birdsall 1991)。Particle-in-Cell/Monte Carlo (PIC-MC)法は、荷電粒子とガス分子の二体衝突が無視できない圧力域を念頭に、PIC 法に MC 法を組み込んだ粒子シミュレーション技法として、P. Burger によって開発された(Burger 1967)。現在、衝突支配形プラズマのモデリングの一翼を担っている。

(3) ハイブリッドモデル

非平衡性や反応性の強い低温プラズマでは、シミュレーションの途中で粒子の種類や数密度に変化も生じ、電子の輸送パラメータを前もって一意的に与えることが難しくなる。そこで流体モデルを解く際、計算途中で系の空間分布を一度止めて、その分布の下で MC シミュレーションを行って、電子輸送パラメータを算出し、次の流体計算へとつなげるハイブリッドモデルが 1990 年代に開発されている(Sommerer *et al* 1991)。

5.3. 放電・プラズマの計測

(1) 探針(プローブ)法

古くは 1890 年代にも、第三電極を挿入して電位や電界を測定する試みがなされていた。プラズマとしての特性の測定は、先述のように、1924 年に GE 社の Langmuir らの単探針法から始まった。1950 年には、RCA 社の E. O. Johnson と L. Malter が浮動電位で使える複探針法を開発した(Johnson, Malter 1950)。戦後の 1960 年代には、後述のように、日本人によって多様な探針法が開発された。

(2) 原子・分子分光法

分光学的手法(発光・吸収・散乱)による研究も、古くは 1814 年の Fraunhofer の太陽光スペクトルの暗線の観測にまで遡る。19 世紀中頃には Bunsen と Kirchhoff が炎色分光分析を始めており、1860 年には発光、吸収、連続スペクトルに関する分光三原則を発表している。1861 年には Crookes も放電発光分析からタリウムを発見している。

水素原子スペクトルについては、1885 年に Balmer が可視域のバルマー系列の公式を見出し、

1890年にはRydbergがより一般的なリュドベリーの公式を導出した。その後、1906年に紫外域のLyman系列、1908年に赤外域のPaschen系列が発見されている。1920～30年代には、Townsendも分光の研究をしており、準安定He原子の存在の予測やHe₂分子のバンドスペクトルを調べている。

磁界によってスペクトル線が分裂するZeeman効果は1896年に、高磁界下でのPaschen-Back効果(正常ゼーマン効果)は1921年に発見されている。一方、電界によってスペクトル線が変化するStark効果は1913年に発見されている。

この頃までの分光学の発展は、前期量子論やその後の量子力学の形成に重要な役割を果たしている。また、当時の原子スペクトルの研究に関しては、A. Sommerfeldが前期量子論の時代の集大成を著作しており(Sommerfeld 1922)、量子力学形成後の1930年代には多くの古典的名著が出版された(Mitchell, Zemansky 1934; Condon, Shortley 1935; Hertzberg 1937)。これらは後年の放電・プラズマの分光研究において重要な参考書となっている。

分子の構造やスペクトルの研究が進んだのは、量子力学においてBorn-Oppenheimer近似がなされるようになってからである(Born, Oppenheimer 1927)。その近似の下では電子と原子核の運動が分離される。Oppenheimerと親交のあったL. C. Paulingは、いち早くその手法を取り入れ、分子結合の量子化学を構築した(Pauling, Wilson 1935)。その後、Hertzbergは分子スペクトルと分子構造に関する膨大な著作を出版している(Hertzberg 1945, 1950, 1966)。また、R. W. B. PearseとA. G. Gaydonは分子スペクトルの同定に関して有用な著書(一覧表)を出版している(Pearse, Gaydon 1941)。

光散乱については、1923年にA. H. Comptonが電子によるX線の散乱に関するコンプトン効果を発表しており、その後、J. J. Thomsonが自由電子による光子の散乱(トムソン散乱)の公式を導出している。大気中の原子・分子による光の弾性散乱については、1871年にRaileighがレーリー散乱の公式を導出しており、1922年にはC. V. Ramanが分子による光の非弾性散乱(ラマン散乱)に関する論文を発表している。

このように、多くの分光法の基本原理は1930年頃までに発見されたものである。しかし、それらの方法がプラズマの特性を定量的に測定する診断法として使われるのは、核融合などに向けたプラズマ研究の機運が高まって来た1960年代になってからである。それ以前では、Holsteinが電離気体中の放射の閉じ込めや輸送現象を論じているもの(Holstein 1947)、などがある。

(3) プラズマ分光法

同じ1960年代に、H. GriemとJ. Cooperが同一の“Plasma Spectroscopy”というタイトルで、それぞれ成書と解説論文を著している(Griem 1964; Cooper 1966)。それらの著作では、スペクトル線の広がり、分裂、シフトあるいは自由電子の再結合や制動放射における連続スペクトル、リュドベリー系列のシリーズリミットの低下などから、プラズマパラメータ(電子温度 T_e や電子密度 n_e など)を導出することに主眼が置かれている。同じ頃、D. R. Batesらは電子と原子の衝突、光の放射、電子の再結合を取り入れた衝突・放射(Collisional-Radiative, C-R)モデルを提唱した(Bates *et al* 1962)。後年に、京大の藤本孝らはそれを一般化して発展させている(Fujimoto 2004)。

分光法がさらに大きく進展するのは、分光用光源としてのレーザーの開発が進んでからである。特に、1970年代以降に色素レーザーや半導体レーザーなどの波長可変レーザーが開発され、レーザー誘起蛍光法やレーザー吸収法などの診断法が原子・分子やラジカルの測定に活用されるようになった。それらについては後に詳述する。

5. 4. 制御熱核融合研究の機運

1951年に、アルゼンチンのRichterが制御熱核融合に成功したと報じられた(アーク中で水素を爆発させる方法で、実際には成功していない)。そこで早速、Princeton大のL. Spitzer Jr. は米国原子力委員会に働きかけ、同年にプラズマ核融合のマッターホルン・プロジェクトを立ち上げた(図4)。

その後、1955年にジュネーヴで開催された第1回原子力平和利用国際会議において、議長のBhabhaが『制御核融合の方法は20年以内に見出されるであろう』という予言をした。それが政治

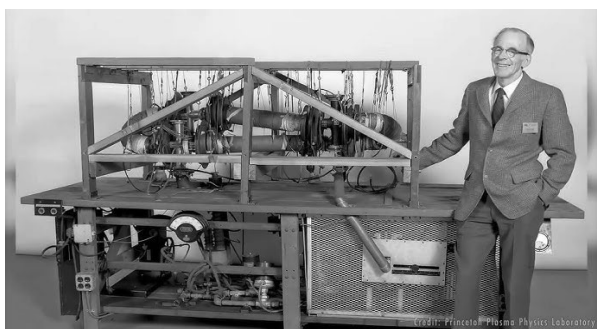


図4 L. Spitzer とステラレータ model A (Princeton Plasma Physics Laboratory, Timeline 1951)

的に利用され、核融合の機運が世界的に高まった。

1958年の第2回の同会議では、各国の核融合研究が公開された。IAEAの「プラズマ物理と制御核融合」国際会議も第1回が1961年に開催された。1965年の第2回で、ソ連(USSR)の Artsimovich らが TOKAMAK 方式のものを提案し、1968年の第3回では T-3 型トカマクが発表された。

日本では湯川秀樹らの主導によって、核融合懇談会が始められ(「核融合研究」も発刊)、総理府原子力委員会に核融合専門部会が設置された。1961年には、名大に全国共同利用のプラズマ研究所が設立され、伏見康治が初代所長に就任した。その後1980年に至るまで、各大学に次々とプラズマ関連の研究所やセンター、施設などが建設されていた。上述の核融合懇談会も、1983年にはプラズマ・核融合学会へと改編されていた。

しかし Bhabha 議長の予言がそう容易ではないことは、プラズマの不安定性など多くの課題により、当初から予測されていたことである。また、装置も次第に大型化していく必要が生じ、個別の大学での運営では手に負えなくなってきた。その結果、1989年に国研として核融合科学研究所が新たに土岐市に設立されることになり、1997年に移転が実現した。各大学に残った研究センターなどでは、基礎研究が継続されていくことになった。

5.5. プラズマ物理学の成立

このような放電・プラズマの研究の流れの中で、「プラズマ物理学」という名称や学術体系が、いつ頃から確立してきたかを検証するために、1950～1970年代の様子を眺めてみる。

国際的研究集会として、1948年に米国で

Gaseous Electronics Conference (GEC)が発足し、1953年に International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG)が創始されている。その後、Loeb の “*Basic Processes of Gaseous Electronics*” (Univ. California Press, 1955), Spitzer の “*Physics of Fully Ionized Gases*” (Inter-science, 1955), von Engel の “*Ionized Gases*” (Oxford Univ. Press, 1957) などの書籍が出版されている。それらの書籍では、「電離気体」あるいは「気体エレクトロニクス」という名称が使われている。

ところが、1959年の Brown の著書では “*Basic Data in Plasma Physics*” (Wiley) が表題となっており、その後も、Chandrasekhar の “*Plasma Physics*” (Chicago Univ. Press, 1960), Drummond の “*Plasma Physics*” (McGraw Hill, 1961), Thomson の “*An Introduction to Plasma Physics*” (Pergamon, 1962) というように、「プラズマ物理学」の名称が新たに使われ出した。日本でプラズマの名を冠して最初に出版された書籍は木原太郎(水野幸雄と共著)の「プラズマの物理学」(岩波書店, 1959)であるが、まだ題に“の”の文字が残されている。ひと続きの用語になったものとしては、後藤憲一の「プラズマ物理学」(共立出版, 1967)が最初であろう。Princeton大での核融合プロジェクト(研究所)名も1961年に “*Institute of Plasma Physics*”と改称されている。

このような事実から、1959～1960年を境に「プラズマ物理学」という学術名称が使われるようになったものと認識される。

当時、後藤がその著作で参考としたものは、1963年に米国の Plasma Physics Study Group (chair: S. C. Brown) が教育用に出版した “*Outline of a Course in Plasma Physics: Commission on College Physics*” である (Brown 1963)。その構成(講義項目(回数))を表1に示す。これを見ると、表現は多少異なるが、現在の教科書とほぼ同様の内容を包含しており、全米のプラズマ学習者に、これだけの内容を共通に教育しようとしていたものと理解される。

6. プラズマ理工学が展開する時代

日本における先人の足跡は、先に3.5.節で、第1世代～第2世代のところまで見てきた。ここで

表 1. Outline of a Course in Plasma Physics

1. Introduction
2. Atomic Scattering and Kinetic Theory (1)
3. Elementary Processes (3)
4. Motion of Particles (3)
5. Macroscopic Equations (5)
6. Transport Coefficients (3)
7. Creation of an Ionized Gas (Plasma) (4)
8. The MHD Approximation (3)
9. Plasma Instabilities (2)
10. Shock Waves (2)
11. Low Conductivity Flows (2)
12. Sheaths and Oscillations (2)
13. Propagation of Electromagnetic Waves in Plasmas (3)
14. Radiation by the Free Charges of a Plasma (2)
15. Man-made Applications (2)
16. Natural Applications (2)

は、第2から第3、第4世代へと引き継がれていく人物の流れを整理しておきたい。

6.1. プラズマ・核融合、電力などからの潮流

1961年に名大プラズマ研究所が設置され、多くの研究者が次々に参加した。その中には、既に名大に来ていた山本賢三と門下の奥田孝美、東教大の小島昌治門下の高山一男や東北大の長尾重夫がおり、東大から木原(併任)と門弟の水野、関口忠、内田岱二郎らが加わった。さらに池上英雄、藤田順治、宮本健郎らも参加した。これらの人達は、核融合に特化した研究だけでなく、3 探針法(Okuda, Yamamoto 1960; Chen, Sekiguchi 1965)やレゾナンスプローブ法(Takayama *et al* 1960)などのプラズマ計測法の研究、あるいはプラズマ物理やプラズマ工学の教科書・専門書(山本、奥田(訳) 1957; 関口、一丸 1969; 奥田 1964; 宮本 1976; 内田(訳) 1977; 水野 1984)の公刊においても大きな貢献をしている。

名大には他にも武田進、家田正之らのような放電・プラズマ関連の研究者がいた。武田は高周波、衝撃波ほか各種の放電・プラズマの研究に携わった。奥田や武田の研究の流れは、高村秀一や東北大から着任した菅井秀郎に引き継がれている。家田は高電圧絶縁関連の研究から、森田慎三らと共にプラズマ重合や表面処理などの応用研究を展開した。当時(1971年)、電気試験所から名大に移った堀井憲爾は、誘電体バリア放電によるオゾン生成や環境処理技術などを進めており、その流れは門

下の山部長兵衛(佐賀大)や秋山秀典(熊本大)らへと引き継がれている。秋山は、熊本大で前田定男らと共にパルスパワーの研究を展開し、水中放電や医療応用の分野を開拓していく。

九大の赤崎正則は電力関係から放電・プラズマへ研究を展開した。この流れには渡辺征夫、村岡克紀、蛭原(熊本大)、藤山寛(長崎大)、藤田寛治(佐賀大)らがいる。同大新キャンパスに新設された応用力学研究所(高エネルギープラズマ力学部門(後の高温プラズマ理工学研究センター))には名大プラズマ研から伊藤智之が招かれ、後に河合良信らが加わった。

東北大の八田吉典一・佐藤徳芳一・畠山カ三へと続く流れでは、プラズマの基礎が主要テーマであり、菅原実が群馬大に分岐した。一方、長尾一・犬竹正明、笹尾真美子らは核融合関連の研究を進めた。

6.2. 気体エレクトロニクスからの潮流

戦後の時代には、放電・プラズマ応用としての光源、とくに蛍光灯や高輝度放電ランプ(HID)の研究者が多数いた。大学の電気系教育課程でも必ず「照明工学」の科目が置かれていた。その流れの例として、京大の大谷泰之・板谷良平・青野正明(愛媛大)他の系統がある。板谷らは他方でミラー磁場装置を用いた核融合プラズマの基礎研究も進めた。

1960年に、Javanによって気体放電プラズマを用いた赤色のHe-Neレーザーが発明され、その後、青緑色のAr⁺イオンレーザー、赤外域のCO₂レーザーなどの発振が相次いで発見され、ついに1971年に紫外域の希ガスエキシマ・レーザーが開発された(希ガスハイドレーザーは1975年)。当時、放電・プラズマ関係の多数の研究室では気体レーザーが主要なテーマとなっていた(例えば、後藤1983)。成蹊大の浅見義弘・藤井寛一(茨城大)、名大の服部秀三・後藤俊夫・河野明廣、京大では福田國彌・藤本孝、橘邦英、等の流れがそうである。早大の加藤勇もマイクロ波放電励起Ar⁺レーザーの研究を行っていた。日立の村山精一、山本学(後に東京農工大)・田久保嘉隆(同大)の系統も、気体レーザーからプラズマ分光への流れである(山本 1995)。

プラズマディスプレイパネル(PDP)は、1965年にIllinois大のD. L. Bitzerらにより発明された(Bitzer *et al* 1965)。その後、日本ではPDPのフル

カラー化を目指した研究が内池平樹(広島大)、篠田傳(富士通)、御子柴茂生(日立、後に電通大)、村山精一(同、後に神奈川工科大)、村上宏(NHK)、坪秀三(松下)らによって進められた。橘らも JILA で修得したスウォーム法で各種希ガスの電子衝突励起係数を導出し、その結果を PDP のモデリングに活用した。

また、静電気やコロナ放電など放電応用技術全般の研究を続けてきた流れもある。東大の増田一孝、小田哲司、水野彰(豊橋技科大)、武蔵工大の堤井信一、小野茂、東工大の安岡康一らはその例である。

高電圧工学に根ざしたところから、放電物理の基礎研究を進めてきた流れもある。Liverpool 大で Craggs らから電子スウォームの実験や解析を学んだ北大の田頭博昭は、酒井洋輔、下妻光夫、吉田公策(北見工大)、北守一隆(北海道科大)、伊藤秀範(室蘭工大)らの門弟と共に、スウォーム理論やボルツマン解析を発展させてきた。慶応大の森為可一、真壁利明らは、ボルツマン方程式の数値解法を専門的に進めた。真壁はさらに高周波のスウォーム解析や放電プラズマ全体のシミュレーション技法を新しく展開した(Makabe *et al* 1992)。徳島大での放電研究は石黒美穂、御所康七から生田信皓へと引き継がれ、門弟の近藤敏一(阿南高専)、伊藤晴雄(千葉工大)らと共にスウォーム理論の新しい解析法に取り組んだ。名工大で三好保憲を後継した林眞は、MC 法やボルツマン解析から衝突断面積のセットを導出することに専念し、JILA の Phelps らと同様に、断面積データベース構築の先駆けの役割を担った。

放電物理からプラズマの基礎物性研究を進めてきた人脈には、理研の土手敏彦、雨宮宏、坂本雄一(後に東洋大)らがいる。それぞれに、陽光柱理論の一般化、探針法、高周波波プラズマ物性の研究を進めてきた。東京電機大では本多侃士からの流れが基礎研究を継続してきており、本多や土手の指導を受けた金田輝男に窪田忠弘、大内幹夫らが続いている。このグループがカナダの McMaster 大の J. S. Chang らと出版した「電離気体の原子・分子過程」は、基礎的参考書として重用された(Chang *et al* 1982)。

6.3. 材料プロセスからの潮流

放電・プラズマ応用技術のうちの材料プロセス

技術は、もともと材料を専門とする人たちが始めたものが多く、必ずしもプラズマの研究者が最初から関わってきてはいない。しかし、プロセスの理解や技術改良を進める上で両分野の研究者の協力が進み、今日の発展につながってきている。

薄膜作成プロセスとしてのスパッタリングは、早くも 19 世紀中頃から始まっている。スパッタデポジションの最初の報告は W. R. Grove によるものとされている(Grove 1852)。1880 年代には既に光学薄膜のコーティングの市場があったようである。その後、ターゲット材のスパッタ閾値や収率などの研究が進んだ。1930 年代には Roll-to-Roll のプロセスもなされていた。同時代には、マグネトロン方式や RF 放電方式も開発されたが、現代様の平行平板容量結合型 RF 放電方式は 1960 年代になってからである。この頃には、スパッタの動力学的モデルの構築も始まっている。スパッタの歴史については、J. E. Greene による詳細な解説論文がある(Greene 2017)。その中には、『J. J. Thomson は当時“spluttering”という用語を用いていたが、Langmuir はそれを“sputtering”に変更した』といったような逸話も紹介されている。

日本でのスパッタ薄膜研究は工業的利用と共に 1960 年代から進展した。金原繁(東大)、村山洋一(東洋大)、畑朋延(金沢大)、小林春洋(日電アネルバ)、和佐清孝(松下)らはその先導者達である(金原 1984)。

プラズマを用いた灰化は分析化学の分野から始まった。1962 年に米国 Tracer Lab 社の C. E. Gleit らが酸素の高周波放電プラズマで有機物が燃焼して灰が残るという論文を発表した(Gleit *et al* 1962)。その後、同社の J. R. Hollahan がより詳しい内容や分析化学への応用も含めた論文を公表した(Hollahan 1966)。図 5 にその装置図を示す。その後は、灰化だけでなくプラズマ重合反応にも広く利用されるようになった。日本では、この頃から 1970 年代にかけて京都薬大の穂積敏一郎、岐阜薬大の葛谷昌之、茨城大の長田義仁らがこの分野を牽引した。当時、Missouri 大に渡って活躍していた H. Yasuda の影響も大きかった。高井治(関東学院大、後に名大)らは機能性薄膜作成の研究を開拓した。

灰化を半導体プロセスのフォトリソ除去に

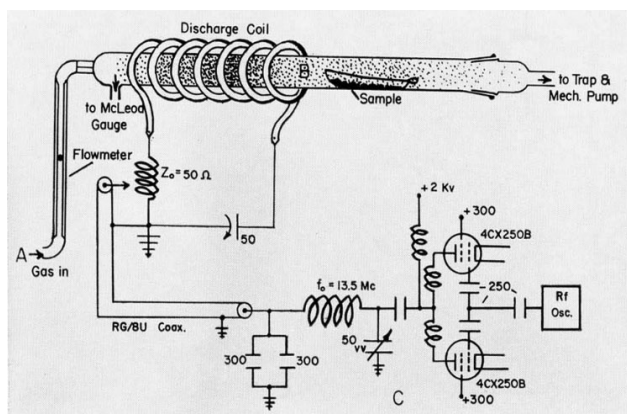


図5 Hollahan の開示したプラズマ灰化装置 (Hollahan 1966, J. Chem. Edu. **43**, A402)

取り込んだのは Signetics 社の S. M. Irving らである。彼らは、Laboratory for Electronics (LFE) の R. L. Bersin の発明した装置を使用した。そのプロセスに関して、1969 年に“Gas Plasma Vapor Etching Process”の標題で特許を申請している (Irving *et al* 1969)。また、酸素にハロゲンガスを添加すると Si がエッチングできることも見出している。1973 年には、三菱電機の阿部東彦らが CF_4 プラズマにおける Si と SiO_2 のエッチング速度の違いを定量的に明らかにした (Abe *et al* 1973)。これが選択性エッチングの起点になった。英 ITT 社の R. A. H. Heinecke は CF_4 に水素やアンモニアを加えることで、逆に Si や SiN より SiO_2 が高速にエッチングできるとの特許を出願した (Heinecke *et al* 1973)。

一方、日電バリアン(当時)の細川直吉らは、1973 年に平行平板のスパッタ装置を用い、Ar にフッ化ハロゲン化炭化水素ガスを混合するとエッチレートが著しく向上することを見出し、それをリアクティブ・イオン・スパッタリング(RIS)と呼んだ。別途、IBM の J. M. Harvichuck らはイオン・アシスト反応によるプロセスを発明し、1975 年にリアクティブ・イオン・エッチング(RIE)の特許を出願した (Harvichuck *et al* 1975)。その後、同社の J. W. Coburn と H. F. Winter がイオン・アシスト反応の原理を体系的に説明した (Coburn, Winter 1979a, 1979b)。

この時期、日本の多くの電気関係の企業の研究者 (堀池靖浩(東芝)、黒木幸令や寒川誠二(NEC)、田地新一や三宅潔(日立)、中村守孝(富士通)、斧高一(三菱電機)、林俊雄(ULVAC)、辻理(サムコ)、他) がエッチング

の選択性や異方性、加工形状制御性などの課題解決、ならびに平行平板型や誘導結合型 RF プラズマ装置、電子サイクロトロン共鳴(ECR)装置などの開発や改良を進めてきた。他方、静岡大の神藤正士、永津雅章らは表面波プラズマ装置の開発を行い、阪大の三宅正司らはジャイロトロンを用いたミリ波プラズマ源を試行した。後年、民間(ULVAC)に移った内田岱二郎らは、低ガス圧動作で高密度の磁気中性線放電プラズマ装置を開発した (Uchida, Hamaguchi 2008)。

一方、これらの研究成果を集積した専門書も出版された (菅野 1980)。岡本(日立、後に東洋大)が翻訳した B. N. Chapman の著書(岡本 1985)は、当時のプラズマプロセス研究者に格好のテキストとなった。現在は、M. A. Lieberman らの著書がその役割を果たしている (Lieberman, Lichtenberg 2005)。

プラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) の歴史も、古くは 1910 年代に遡ることができる (例えば, Snyders 2023)。その頃に、Hg 蒸気中のアセチレンからダイヤモンドの生成が報告されたとの記録が残る。1950 年代にはダイヤモンド様カーボンの薄膜が作成されていたようではあるが、はっきりと製法や薄膜の特性まで報告されたのは 1970 年代中頃であろう (Holland, Oja 1976)。その頃には Si や SiO_2 , SiN などの薄膜作成も試みられていた。

Si 系薄膜については、1975 年に Dundee 大の W. R. Spear と P. G. Le Comber がシランガスの熱分解 CVD で作成したアモルファス Si 薄膜へのドーピングの可能性を示したことから (Spear, Le Comber 1975)、太陽電池や薄膜トランジスタなどの広汎な用途を目指して大きな展開が起った。グロー放電 CVD 法で作成されるものは GD a-Si と呼ばれていたが、電総研(当時)の田中一宣と松田彰久、広島大の広瀬全孝、三洋電機の桑野幸徳、富士電機の市川幸美らが精力的に研究を進めていた (田中 1982)。

誘導結合型高周波放電や直流アーク放電による熱プラズマは、溶接・接合・切断などの加工のほかにも、溶射被覆 (splay coating)、金属溶解・精錬、表面処理 (窒化や炭化) などのプロセスに用いられてきている (明石 2010)。この分野は、東大の明石和夫・吉田豊信、金沢大の作田忠裕、山口大の福政修

らによって推進されてきた。他方、熱プラズマの環境技術やその他の応用技術は、東工大の神沢淳一・鈴木正昭、岡崎健らによって進められた。

1985年には、第8回プラズマ化学国際シンポジウム(ISPC-8)が東京で開催され(組織委員長:明石和夫)、それを期に日本学術振興会「プラズマ材料科学」第153委員会が組織された。この頃の国内における研究動向や成果などは、同委員会編集によるハンドブック(日本学術振興会プラズマ材料科学第153委員会1992)に詳しく記されている。

7. プラズマエレクトロニクス形成に向けて

前章では、1960年代後半から1980年代初頭にかけて、日本の放電・プラズマの研究がどのような研究テーマの流れや人脈の中で進められてきたかを整理し、その大筋を記してきた。

その後、1985年に応用物理学会の中にプラズマエレクトロニクス研究会を設置し、学術講演会の分科・分類名も同一の名称に改称するという一連の改革運動が起り、そこには名大の後藤を中心にして、多数の有志が集まった。そして、1984年には既にこの分野の研究発表の場として「プラズマプロセッシング研究会」が、また、1991年には国際会議“International Conference on Reactive Plasma (ICRP)”が発足している。これらが科研費の重点領域研究を経て「反応性プラズマ」という新しい学際領域を形成していく核になる(板谷1995)。この時期は、半導体が産業の花形となり、電子立国日本を喧伝する時代の始まりであった。

半導体やその他さまざまな材料の創成や加工に用いる反応性プラズマでは、従来の放電・プラズマとは違った研究課題が求められる。その一つは、原料に多様な反応性ガスを用いるために、気相や表面で複雑な化学反応を伴うことであり、他の一つは、直流から低周波、高周波、 μ 波まで多様な周波数の電源を用いたプラズマ源が使われることである。また、それぞれのプロセスでは、電力注入によるプラズマ発生から、気相反応による荷電粒子や活性種の生成、それらのシースを通して基板への輸送、基板表面での物理・化学的反応過程に至るまでのプロセス全体を通して総合的な理解と、

それに基づく制御が求められることである。このような課題に対して、前章で紹介した研究グループやその後継者たちが、以下のような方向で、それぞれの専門分野を生かした組織的研究を進めていく。またそれと並行に、光源物性とその応用に関する研究活動も進められていった。

7.1. 反応性プラズマの生成と制御

半導体産業では、基板の大型化やプロセスの高速化の要求の下で、大面積で高密度のプラズマが求められるようになった。そこで、平板コイル状の誘導結合型プラズマ(ICP)方式やマグネトロン方式、さらに μ 波 ECR やヘリコン波、表面波を用いる装置が次々と考案されていった。また、プラズマ生成と基板バイアスを独立して制御できる二周波容量結合型プラズマ(CCP)装置も開発されてきた。多くの大学では、これら新方式プラズマ源の動作特性の研究、さらに磁界印加やパルス変調などによる制御方式の研究が進められ、それらを活用した応用技術も進展した(Kawai *et al* ed. 2010)。

プロセスプラズマ中で発生する微粒子に関しては、その成長過程や制御法(Watanabe, Shiratani 1993)、帯電微粒子のクーロン結晶形成(Hayashi, Tachibana 1994)、電磁界による微粒子の除去(Sato *et al* 2004)など、「複雑系プラズマ」という新しい分野の研究も進展していった(Tsyrovich *et al* 2008)。

大気圧での放電・プラズマについては、岡崎幸子らが“大気圧グロー放電”に関する発表をして以来(Okazaki *et al* 1993)、一挙に様々な放電方式や応用技術の研究が進められるようになってきた。

7.2. 反応性プラズマの診断

主要なプラズマパラメータである n_e と T_e の測定に関して、従来の探針法を反応性プラズマへ適用する際に2つの課題がある。すなわち、表面の汚染と高周波のプラズマ電位変動であり、それらを克服する色々な工夫が進められた。また、レーザートムソン散乱法では、 n_e の測定限界が $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ まで向上された(Muraoka, Kono 2011)。

プラズマ中の反応活性種の診断は、波長可変レーザーの発展に支えられ、紫外～可視～近赤外域でのレーザー誘起蛍光法(LIF)や吸収法(LAS)が、橘、後藤、村岡、門田清(名大)、桜井彪(山梨大)らによっ

て活用された。 SiH_3 , CH_3 , CF_3 等の多原子分子ラジカルは、赤外域半導体レーザーの実用化で測定が可能になった(後藤 1993; 廣田 1998; Gotou 2001)。

質量分析法においても、菅井らが工夫を加えた出現イオン化法によって、もとの分子構造を壊さずにラジカルの測定ができるようになった(Toyoda *et al* 1990)。この頃からのプラズマ診断法の進展の具体的内容については、専門の解説書に詳述されている(プラズマ・核融合学会編 2006)。

7. 3. 反応性プラズマのシミュレーション

先の 6. 2. 節から続く 1980 年代前半は、現在の「低温プラズマ」のモデリングとシミュレーションで基盤となる輸送理論・手法・データ整備に関する萌芽期にあたる。1980 年代後半になって、GEC ではモデリングに関するセッション“Transport and Kinetics” (1986), “Microscopic Modeling of Discharges” (1987), “RF Glow Discharge” (1988)などが組まれている。これは高周波プラズマがエッチング、デポジション、スパッタリングなど材料加工プロセスに導入されていた時期と重なる。

シミュレーションの対象は、当初、希ガス(Ar, He, etc)が中心であったが、反応を伴う分子ガスの衝突断面積や輸送パラメータも次第に整備されて行った。それまでに、エキシマレーザー等のモデリングの中で、小数の化学反応が取り入れられていたが、反応性プラズマでの系統的な反応モデルは、橘らが CH_4 プラズマで使ったものが最初である(Tachibana *et al* 1984)。その後、M. J. Kushner が SiH_4 系で統一的な放電・プラズマモデルを構築した(Kushner 1988)。それらのモデルで予測された CH_3 や SiH_3 などの膜堆積において最も重要な活性種が、後年、後藤らの実験で定量的に検証されたことは上述のとおりである。

反応性プラズマ中では負イオンも生成される。負イオンが容量結合型の低周波プラズマ構造に与える効果を明確にした J.-P. Boeuf の流体シミュレーションは画期的であった(Boeuf 1987)。また、MCS で電子の $f(\epsilon)$ とその生成項と輸送パラメータを求めながら流体方程式を解いていくハイブリッドモデルが、Kushner らのグループによって開発された

(Sommerer *et al* 1991)。

日本では 1980 年代前半までに、DC 電界下の電子やイオンの輸送理論やシミュレーション技法が北大の田頭を中心に発展した(田頭 1972; 電気学会気体放電シミュレーション技法調査専門委員会 1982)。それが 1980 年代後半の真壁らの高周波電界下の電子輸送理論や高周波プラズマのモデリングなどに発展する(真壁 1991, 1999; Makabe 1992)。

7. 4. 光源物性とその応用

放電・プラズマの重要な応用分野の一つとして照明用光源関連の研究は以前から行われてきたが、20 世紀後半からは光源としてレーザーやシンクロトロン放射光なども出現し、光源の種類も多様になってきた。このような背景を踏まえて、光源研究をプラズマエレクトロニクスが包含する分野の一つであると位置付け、荒井俊彦(幾徳工大, 現神奈川県工科大)、川崎正博(三重大、後に北大、京大)、後藤らが中心になり、1985 年に「光源物性とその応用研究会」を発足させ、翌年に第 1 回研究会を開催した。

研究会はその後毎年開催され、光源分野の研究活動の発展に寄与してきたが、LED 光源の出現によって、放電光源は紫外域の産業用用途のみとなり、研究会も 2017 年以降に消滅している。

しかし、照明用光源以外にも発光分析用プラズマ源の開発が進められ、岡本(日立)らは微量成分検出用のドーナツ形 μ 波プラズマ源を (Okamoto 1991)、堀池靖浩(東大)、吉木宏之(鶴岡高専)らはマイクロプラズマバイオ検査チップを開発した。

8. おわりに

本分科会が設立された 1990 年代までの放電・プラズマ研究の歴史を振り返り、プラズマエレクト



図 6 九州・山口プラズマ研究会 (1995)

ロニクスという分野が形成されてきた過程や、それに関わった人たちについて記してきた。本解説が、その歴史的な記録として、「温故知新」の“よすが”となるよう願っている。最後にあたって、当時の写真の一枚を掲示しておきたい(図6)。

ここで論じた時代に創造されてきた反応性プラズマを含むプラズマエレクトロニクス分野は2000年以降も大きな発展を遂げ、半導体加工などの分野だけでなく、生物・生命分野まで広がりを見せている。今後、次代を担う学生や若い現役研究者たちの活躍で、プラズマエレクトロニクス分野がますます発展していくことを期待している。

参考文献

- Abe H, Sonobe Y, and Enomoto T, Etching characteristics of silicon and its compounds by gas plasma, *Jpn. J. Appl. Phys.* **12**(1), 154-155 (1973).
- Alfvén H, *Cosmical Electrodynamics* (Oxford Univ. Press, 1951).
- Allis W P, Buchsbaum S J, and Bers A, *Waves in Anisotropic Plasmas* (MIT Press, 1963).
- Aston F W, On the discharge between concentric cylinders in gases at low pressure, *Roy. Soc. Proc. A*, **79**, 80-95 (1907); **87**, 428-436 (1912).
- Ayrton H M, *The Electric Arc* (The Electrician Print Publishing Co., 1902).
- Baraff G A and Buchsbaum S J, Anisotropic electron distribution and the dc and microwave avalanche breakdown in hydrogen, *Phys. Rev.* **130**, 1007-1019 (1963).
- Bates D R, Kingstone A E, McWhirter R W P, Recombination between electrons and atomic ions I. Optically thin plasmas, *Proc. Roy. Soc. A*, **267**, 297-312 (1962); II. Optically thick plasmas, *Proc. Roy. Soc. A*, **270**, 155-167 (1962).
- Bernstein L B and Holstein T, Electron energy distributions in stationary discharges, *Phys. Rev.* **94**, 1475-1482 (1954).
- Birdsall C K, Particle-in-cell charged-particle simulations, plus Monte Carlo collisions with neutral atoms, PIC-MCC, *IEEE. Trans. Plasma Sci.* **19**, 65-85 (1991).
- Bitzer D L, Slottow H G, and Willson R H, A preliminary description of the C. S. L. plasma display, Co-ordinated Sci. Lab. Prog. Rep. for September, October, and November 1964 (Univ. Illinois, Urbana, IL, 1965).
- Boeuf J-P, Numerical model of rf glow discharges, *Phys. Rev. A*, **36**, 2782-2792 (1987).
- Bohm D J *et al*, Guthrie A and Wakeling R K ed., *The Characteristics of Electrical Discharges in Magnetic Fields* (McGraw Hill, 1949).
- Boltzmann L E, Weitere studien über das wärmegleichgewicht unter gasmolekülen, *Sitz. Ber. Kaiserl. Akad. Wiss.* **66**(2), 275-370 (1872).
- Born M and Oppenheimer J R, Zur quantentheorie der molekeln, *Ann. der Phys.* **389**(20), 457-484 (1927).
- Brown S C (chair), Plasma Physics Study Group, Outline of a course in plasma physics: Commission on college physics, *Am. J. Phys.* **31**(8), 637-689 (1963).
- Burger P, Elastic collisions in simulating one-dimensional plasma diodes on the computer I, *Phys. Fluids*, **10**, 658-666 (1967).
- Chang J S, Hobson R M, 市川幸美, 金田輝男, *電離気体の原子・分子過程* (東京電機大学出版局, 1982).
- Chen S L and Sekiguchi T, Instantaneous direct-display system of plasma parameters by means of triple probe, *J. Appl. Phys.* **36**(8), 2363-2375 (1965).
- Coburn J W and Winters H F, Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry - An important effect in plasma etching, *J. Appl. Phys.* **50**(5), 3189-3196 (1979)a.
- Coburn J W and Winters H F, Plasma etching - A discussion of mechanisms, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**(2), 391-403 (1979)b.
- Compton K T and Langmuir I, Electrical discharges in gases, Part I. Survey of fundamental processes, *Rev. Mod. Phys.* **2**(2), 123-242 (1930).
- Condon E U and Shortley G H, *The Theory of Atomic Spectra* (Cambridge Univ. Press, 1935).
- Cooper J, Plasma spectroscopy, *Rep. Prog. Phys.* **31**(8), 35-130 (1966).
- Crookes W, The Bakerian lecture: On the illumination of lines of molecular pressure, and the trajectory of molecules, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **170**, 135-164 (1879).
- Debye P and Hückel E, Zur theorie der elektrolyte. *Phys. Zeitschrift*, **9**, 185-206 (1923).
- Druyvesteyn M J, Der niedervoltbogen, *Zeit. für Physik*, **64**, 781-798 (1930).
- Druyvesteyn M J and Penning F M, The mechanism of electrical discharges in gases of low pressure, *Rev. Mod. Phys.* **12**(2), 87-174 (1940).
- Dutton J, A survey of electron swarm data, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **4**, 577-856 (1975).
- Engel A von and Steenbeck M, *Elektrische Gasentladungen. Ihre Physik und Technik, Band 1: Grundgesetze* (Springer, 1932); *Band 2: Entladungseigenschaften* (Springer, 1934).
- Faraday M, Experimental researches in electricity: Seventh series, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **124**, 77-122 (1834).
- Fletcher R C, Impulse breakdown in the 10-9 sec. range of air at atmospheric pressure, *Phys. Rev.* **76**, 1501-1511 (1949).
- Fokker A D, Die mittlere energie rotierender elektrischer dipole im strahlungsfeld, *Ann. der Phys.* **348**, 810-820 (1914).

- Frost L S and Phelps A V, Rotational excitation and momentum transfer cross sections for electrons in H₂ and N₂ from transport coefficients, *Phys. Rev.* **127**, 1621-1633 (1962).
- Fujimoto T, *Plasma Spectroscopy* (Oxford Univ. Press, 2004).
- Gleit C E and Holland W D, Use of electrically excited oxygen for the low temperature decomposition of organic substances, *Anal. Chem.* **34**(11), 1454-1457 (1962).
- Goldstein E, Vorläufige mittheilungen über elektrische entladungen in verdünnten gasen, monatsberichte der königliche preussische, Akademie der Wissenschaften zu Berlin Aus dem Jahre 1876, 279-295 (Berlin, 1877).
- Gotou T, *Radical measurements in plasma processing*, in *Adv. In Atomic, Molecular, and Optical Phys.* Vol. 44, ed. Kimura M and Itikawa Y (Academic Press, 2001).
- Greene J E, Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **35**, 05C204 (2017).
- Griem H, *Plasma Spectroscopy* (McGraw Hill, 1964).
- Grove W. R, On the electro-chemical polarity of gases, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **142**, 87 (1852).
- Harvilchuck J M *et al*, Reactive ion etching of aluminum, US Patent 3994793 (1975).
- Hayashi Y and Tachibana K, Observation of Coulomb-crystal formation from carbon particles grown in a methane plasma, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**(6A), L804-L806 (1994).
- Heinecke R A H, Selective plasma etching and deposition, US Patent 3940506 (1973).
- Hertzberg G, *Atomic Spectra and Atomic Structure* (Dover Publications, 1937).
- Hertzberg G, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol.1 Spectra of Diatomic Molecules* (D. van Nostrand Co., 1950).
- Hertzberg G, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol.2 Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (D. van Nostrand Co., 1945).
- Hertzberg G, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol.3 Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules* (D. van Nostrand Co., 1966).
- Hittorf W, Ueber die elektricitätsleitung der gase, *Ann. der Phys. und Chem.* **212**, 1-31; 197-234 (AKA. Poggen-dorffs Annalen, Volume 136) (1869).
- Hollahan J R, Analytical application of electrodelessly discharged gases, *J. Chem. Edu.* **43**(5), A401-A405 (1966).
- Holland L and Ojha S M, Deposition of hard and insulating carbonaceous films on an rf target in a butane plasma, *Thin Solid Films*, **38**(5), L17-L19 (1976).
- Holstein T D, Energy distribution of electrons in high frequency gas discharges, *Phys. Rev.* **70**(5-6), 367-384 (1946).
- Holstein T D, Imprisonment of resonance radiation in gases, *Phys. Rev.* **72**(2), 1212-1233 (1947).
- Irving S M, Gas plasma etching process, US Patent 3615956 (1969).
- Itoh T and Musha T, Monte Carlo calculations of motion of electrons in helium, *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, 1675-1680 (1960).
- Johnson E O and Malter L, Floating double probe method for measurements in gas discharges, *Phys. Rev.* **80**(1), 58-68 (1950).
- Kawai Y *et al* ed. *Industrial Plasma Technology* (Wiley-VCH, 2010).
- Kitamori, K, Tagashira H, and Sakai Y, Relaxation process of the electron velocity distribution in neon, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **11**, 283-292 (1978).
- Kogelschatz U, Dielectric-barrier discharges: Their history, discharge physics, and industrial applications, *Plasma Chem. Plasma Proces.* **23**(1), 1-46 (2003).
- Kushner M J, A model for the discharge kinetics and plasma chemistry during plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous silicon, *J. Appl. Phys.* **63**(8), 2532-2551 (1988).
- Landau L, On the vibration of the electronic plasma, *JETP*, **16**, 574 (1946); English trans. in *J. Phys. (USSR)* **10**(1), 25-34 (1946).
- Langmuir I and Mott-Smith H M, Studies of electric discharges in gases at low pressure, *General Electric Rev.* **27**, 449, 538, 616, 762, 810 (1924).
- Langmuir I, Scattering of electrons in ionized gases, *Phys. Rev.* **26**, 585-613 (1925).
- Langmuir I and Compton K T, Electrical discharges in gases, Part II. Fundamental phenomena in electrical discharges, *Rev. Mod. Phys.* **3**(2), 191-257 (1931).
- Langmuir I, Electric discharges in gases at low pressures, *J. Franklin Institute*, **214** (3), 275-298 (1932).
- Lenard P, Über kathodenstrahlen in gasen von atmosphärischem druck und im äussersten vacuum, *Ann. der Phys. und Chem.* **287**, 225-267 (1894).
- Lieberman M A and Lichtenberg A J, *Principles of Plasma Discharge and Material Processing* (John Wiley, 2005); 堀 他 (訳), プラズマ/プロセスの原理 (丸善, 2010).
- Loeb L B and Meek J M, *The Mechanism of Electric Spark* (Stanford Univ. Press, 1941).
- Lorentz H A, *Versuch einer Theorie der Electricischen und Optischen Erscheinungen in Bewegten Körpern* (Leiden-E. J. Brill, 1895).
- LxCat, <https://us.lxcat.net>, Hagelaar G J M and Pitchford L C, Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models, *Plasma Sources Sci. Tech.* **14**, 722-733 (2005).
- Makabe T *et al*, Modeling and diagnostics of the structure of rf glow discharges in Ar at 13.56 MHz, *Phys. Rev. A*, **45**(1), 2520-2531 (1992).
- Margenau H, Conduction and dispersion of ionized gases at high frequencies, *Phys. Rev.* **69**, 508-513 (1947).
- Massey H S W *et al*, *Electric and Ionic Impact*

- Phenomena*, (Oxford Univ. Press, Vol.1 & 2, 1969; vol.3, 1971).
- Massey H S W *et al*, *Electric and Ionic Impact Phenomena*, (Oxford Univ. Press, Vol.4, 1974; Vol.5, 1975).
- Maxwell J C, A dynamical theory of the electromagnetic fields, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **155**, 459-512 (1865).
- Meek J M, A Theory of spark discharge, *Phys. Rev.* **57**, 722-728 (1940).
- Millikan R A, A new modification of the cloud method of measuring the elementary electrical charge, and the most probable value of that charge, *Phys. Rev. Ser. I*, **29**, 560-561 (1909).
- Mitchell A C G and Zemansky M W, *Resonance Radiation and Excited Atoms* (Cambridge Univ. Press, 1934).
- Morse P M, Allis W P, and Lamar E S, Velocity distributions for elastically colliding electrons, *Phys. Rev.* **48**, 412-419 (1935).
- Mott N F and Massey H S W, *Theory of Atomic Collisions* (Oxford Univ. Press, 1933).
- Mott-Smith H M and Langmuir I, The theory of collectors in gaseous discharges, *Phys. Rev.* **28**, 727-759 (1926).
- Mott-Smith H M, History of "Plasmas", *Nature*, **233**, 219 (1971).
- Muraoka K and Kono A, Laser Thomson scattering for low-temperature plasmas, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **44**, 043001 (2011).
- Navier C L M H, Mémoire sur les lois du mouvement des fluides, *Mémoires Acad. Roy. Sci. Inst. France*, **6**, 389-440 (1823).
- Okamoto Y, Annular shaped microwave-induced plasma at atmospheric pressure for emission spectroscopy of solutions, *Anal. Sci.* **7**, 283-288 (1991).
- Okazaki S, *et al*, Appearance of stable discharge in air, argon, oxygen and nitrogen at atmospheric pressure using a 50 Hz source, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26**, 889-892 (1993).
- Okuda T and Yamamoto K, Asymmetrical triple probe method for determining energy distribution of electron in plasma, *J. Appl. Phys.* **31**(1), 158-162 (1960).
- Parker J H Jr. and Lowke J J, Theory of electron diffusion parallel to electric fields, I. Theory, *Phys. Rev.* **181**, 290-301 (1969).
- Paschen F, Über die zum funkenübergang in luft, wasserstoff und kohlensäure bei verschiedenen drucken erforderliche potentialdifferenz, *Ann. der Phys.* **273**, 69-96 (1889).
- Pauling L, Wilson E B, *Introduction to Quantum Mechanics* (McGraw Hill, 1935).
- Pearse R W B and Gaydon A G, *The Identification of Molecular Spectra*, 1st ed. (Chapman & Hall, 1941; 4th ed. 1976).
- Penning F M, Über Ionisation durch metastabile atome, *Naturwissenschaften*, **15**(40), 818 (1927).
- Perrin J, New experiments on the cathode rays, *Nature*, **53**, 298-299 (1896).
- Planck M, Über einen satz der statistischen dynamik und seine erweiterung in der quantentheorie, *Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*. **24**, 324-341 (1917).
- Plücker J, Über die Einwirkung des magneten auf die elektrischen entladungen in verdünnten gases, *Ann. der Phys. und Chem.* **179**, 88-106; 151-157 (1858).
- Raether H, Über den Aufbau von gasentladungen. I, *Zeit. für Phys.* **117**, 375-398 (1941).
- Riecke E, Ueber die bewegung eines electrischen theilchens in einem homogenen magnetischen felde und das negative electrische glimmlight, *Ann. der Phys.* **249**, 191-194 (1881).
- Rue de la W and Müller H W, Experimental researches on the electric discharge with the chloride of silver battery, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **169**, 155-238 (1878).
- Sato N *et al*, Fine particle removal by a negatively-charged fine particle collector in silane plasma, *Thin Solid Films*, **457**, 285-291 (2004).
- Scharfetter D L and Gummel H K, Large-signal analysis of a silicon read diode oscillator, *IEEE Trans. Electron Devices*, **16**, 64-77 (1969).
- Schottky W, Diffusions theorie der positiven säule, *Phys. Zeit.* **25**, 635-640 (1924).
- Sherman B, The difference-differential equation of electron energy distribution in a gas, *J. Math. Anal. Appl.* **1**, 342-354 (1960).
- Siemens W von, Über die elektrostatische induction und die verzögerung des stroms in flaschendrahten, *Ann. der Phys.* **102**, 66-122 (1857).
- Skullerud H R, Longitudinal diffusion of electrons in electrostatic fields in gases, *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **2**, 696-705 (1969).
- Sommerer *et al*, Monte Carlo-fluid hybrid model of the accumulation of dust particles at sheath edges in radio-frequency discharges, *Appl. Phys. Lett.* **59**(6), 638-640 (1991).
- Sommerfeld A, *Atomic Structure and Spectral Lines*, 3rd ed. Trans. by Brose H L (E. P. Dutton & Co., 1923).
- Spear W R and Le Comber P G, Substitutional doping of amorphous silicon, *Solid State Comm.* **17**(9), 1193-1196 (1975).
- Stokes G G, On the theories of the internal friction of fluids in motion, and of the equilibrium and motion of elastic solids, *Trans. Camb. Phil. Soc.* **8**, 287-319 (1845).
- Stoney G J, On the physical units of nature, *London, Edinburgh, and Dublin Phil. Mag. & J. Sci., Ser.5*, **11**, 381-390 (1881).
- Synders R *et al*, Foundations of plasma enhanced chemical vapor deposition of functional coatings, *Plasma Sources Sci. Technol.* **32**, 074001 (2023).
- Tachibana K *et al*, Diagnostics and modelling of a methane plasma used in the chemical vapor deposition

- of amorphous carbon films, J. Phys. D: Appl. Phys. **17**, 1727-1742 (1984).
- Takayama K, Ikegami H, and Miyazaki S, Plasma resonance in radio-frequency in probe, Phys. Rev. Lett. **5**(6), 238-240 (1960).
- Thomas W R L, The determination of the total excitation cross section in neon by comparison of theoretical and experimental values of Townsend's primary ionization coefficient, J. Phys. B: Atom. Mol. Phys. **2**, 551-561 (1969).
- Thomas R W L and Thomas W R L, Monte Carlo simulation of electrical discharges in gases, J. Phys. B: Atom. Mol. Phys. **2**, 562-570 (1969).
- Thomson J J, Cathode rays, Phil. Mag. **44**, 293-316 (1897).
- Thomson J J, On the cathode rays, Proc. Cambridge Phil. Soc. Vol.9 (Oct 20, 1895 – May 16, 1898), 243-244 (Cambridge Univ. Press, 1898).
- Thomson J J, On the masses of the ions in gases at low pressures, Phil. Mag. J. Sci. Ser. 5, **48**, 547-567 (1899).
- Tonks L and Langmuir I, Oscillations in ionized gases, Phys. Rev. **33**, 195-211 (1929)a.
- Tonks L and Langmuir I, General theory of the plasma of an arc, Phys. Rev. **34**, 876-922 (1929)b.
- Toyoda H, Kojima H, and Sugai H, Appl. Phys. Lett. **54**(16), 1507-1509 (1989).
- Townsend J S, On electricity in gases and the formation of clouds in charged gases, Phil. Mag. J. Sci. Ser.5, **48**, 244-258 (1898) (reported on 1987.2.8).
- Townsend J S, The genesis of ions by the motion of positive ions in a gas, and a theory of the sparking potential, Phil. Mag. Ser.6, **6**, 598-618 (1903).
- Townsend J S, Theory of ionization by collision, Phil. Mag. **23**, 856-859 (1912).
- Townsend J S, *Electricity in Gases* (Oxford Univ. Press, 1915).
- Tsyтович V N et al ed. *Elementary Physics of Complex Plasmas* (Springer, 2008).
- Uchida T and Hamaguchi S, Magnetic neutral loop discharge (NLD) plasmas for surface processing, J. Phys. D: Appl. Phys. **41**, 083001(2008).
- Vlasov A A, On the kinetic theory of an assembly of particles by collective interaction, J. Phys. USSR **9**(1), 25-40 (1945).
- Wannier G H, Motion of gaseous ions in strong electric fields, Bell. Sys. Tech. J. **32**, 170-254. (1953).
- Warburg E, Über die spitz-entladungen, Ann. Phys. **67**, 69-83 (1899).
- Ward A L, Effect of space charge in cold-cathode gas discharges, Phys. Rev. **112**, 1852-1857 (1958).
- Watanabe Y and Shiratani M, Growth kinetics and behavior of dust particles in silane plasmas, Jpn. J. Appl. Phys. **32**(6B), 3074-3080 (1993).
- Whitehead S, *Dielectric Phenomena; Electrical Discharge in Gases* (D. Van Nostrand, 1927).
- Yarnold G D, The energies of uniformly accelerated particles in a gas, Phil. Mag. Ser.1, **36**, 185-200 (1945).
- 明石和夫, プラズマプロセスの発展史概要－萌芽期・成長期に重点を置いて, 表面技術, **61**(2), 40-44 (2010).
- 板谷良平, 反応性プラズマの制御と高精度プラズマプロセス, 応用物理, **64**(6), 526-535 (1995).
- 内田岱二郎(訳), Chen F F, プラズマ物理入門 (丸善, 1977).
- 岡本幸雄(訳), Chapman B N, プラズマプロセスの基礎 (電気書院, 1985).
- 小川岩雄, Gaseous Electronics の現状－気体中での定速電子のふるまいを中心に, 応用物理, **43**(11), 1088-1107 (1974).
- 奥田孝美, 気体プラズマ現象 (コロナ社, 1964).
- 金原榮, スパッタリング現象 (東京大学出版会, 1984).
- 後藤俊夫, 混合原子気体レーザーの励起機構, 応用物理, **52**(10), 820-834 (1983).
- 後藤俊夫, 半導体プロセス用プラズマ中のラジカル計測－最近の発展, 応用物理, **62**(7), 666-675 (1993).
- 菅野卓雄, 半導体プラズマプロセス技術 (産業図書, 1980).
- 関口忠, 一丸節夫, プラズマ物性工学 (オーム社, 1969).
- 田頭博昭, 放電研究とシミュレーション, 電気学会雑誌 **92**(12), 1229-1236 (1972).
- 田中一宣編著, アモルファス半導体の基礎 (オーム社, 1982).
- 電気学会気体放電シミュレーション技法調査専門委員会編, 気体放電シミュレーション技法, 電気学会技術報告 2 部, No.140 (1982).
- 日本学術振興会プラズマ材料科学第153委員会編, プラズマ材料科学ハンドブック (オーム社, 1992).
- 廣田榮治編, フリーラジカルの制御 (学会出版センター, 1998).
- プラズマ・核融合学会編, プラズマ診断の基礎と応用 (コロナ社, 2006).
- 本多侃士, 空気中における針端コロナ放電の研究, 理研彙報, **6**, 494-511 (1927).
- 真壁利明, 反応性非平衡プラズマのモデリング, 応用物理, **60**(7), 663-673 (1991).
- 真壁利明, プラズマエレクトロニクス (培風館, 1999).
- 水野幸雄, プラズマ物理学 (共立出版, 1984).
- 宮本健郎, 核融合のためのプラズマ物理 (岩波書店, 1976).
- 三好保憲, 放電形式に関する研究 (生産技術センター, 1977); 増補・改訂版 (明倫館書店, 1979).
- 山本賢三, 奥田孝美(訳), Engel A von, (改訂) 電離気体 (コロナ社, 1957).
- 山本学, 村山精一, プラズマの分光計測 (学会出版センター, 1995).

大気圧プラズマを用いた超微量元素分析

東京科学大学 未来産業技術研究所 八井田朱音, 沖野晃俊

はじめに

皆さんご存知のように、プラズマの分野では 15 年ほど前から大気圧プラズマが注目されるようになり、多くの研究者が基礎研究や応用のテーマとして取り組んでいる。IEEE のプラズマ科学国際会議である ICOPS では、2005 年までは大気圧プラズマの発表は 1% にも満たなかったが 2006 年以降急激に発表件数が増加し、現在の活況に至っている。これは主に、室温に近い低温プラズマが利用できるようになった事によるものであり、材料、医療、農業など多くの分野との共同で新しい研究が世界中で進められている。このような経緯から、大気圧プラズマは比較的新しい研究分野として認識されている。

しかし、微量元素分析に関わる化学系の人達は、大気圧プラズマを 50 年ほど前から日常的に利用している。具体的には、アルゴンを用いた大気圧誘導結合プラズマ (Inductively Coupled Plasma, ICP) が発光分析用の励起源や質量分析用のイオン源として市販の元素分析装置に組み込まれて使用されている[1, 2]。さらに古くは、酸素アセチレン炎を用いたフレイム原子発光分析法や、アークやスパーク発光分析法にも大気圧プラズマが使われていたと言える。これに対し、プラズマの本家である物理や電気分野では低気圧のプラズマが主に使用され、大気圧プラズマはその高温を活かした物質分解や溶接に利用される程度であった。

微量元素分析では、分析したい液体や固体の試料を大気圧プラズマに導入して気化、原子化、励起、イオン化し、その発光やイオンを計測する事で元素の種類や量を明らかにする。50 年以上前は

3000℃程度の火炎が主に使用されていたが、5000℃以上の高温が得られる大気圧プラズマを利用することで分析感度が飛躍的に向上した。さらに、イオン化エネルギーの高いアルゴンを用いてプラズマを生成することで、ほとんど全ての金属元素を効率よく励起、イオン化できるため、超高感度が実現できている。現在市販されているプラズマ質量分析装置では、多くの金属元素について 0.1 ppt (10^{-13}) 程度の検出下限が実現されている。これは、50 m プールに耳かき 1 杯の元素を入れても分析できる超高感度である。

本稿では、物理や電気系プラズマ界隈の皆さんがあまりご存知ないと思われるが、実は古くから発展を遂げて広く普及している、大気圧プラズマを用いた超微量元素分析について、その原理と装置および、いくつかの応用例を紹介する。

元素分析用誘導結合プラズマ (ICP)

元素分析用の ICP では、図 1 に示すように直径 20 mm 程度の石英製三重管のトーチに内側から順に、分析試料を含んだキャリアガス (< 2 L/min)、補助ガス ($0 \sim 1$ L/min)、プラズマガス ($15 \sim 20$ L/min) を管の中央部、中間部、外側部に流しながら、トーチの周囲に配置した 1~4 ターンの誘導コイルに 13.56, 27.12 または 40.68 MHz の電流を流して、トーチ内に生じる誘導電界でプラズマを生成する。電力は 1~1.5 kW 程度を使用する場合が多い。このプラズマは、それ以前に使用されていた火炎と比べて温度が非常に高い。これにより、分析試料の気化、原子化、励起、イオン化が促進され、分析感度が大きく向上した。

また、中心部の電流密度が低いドーナツ構造になる[3, 4]ため、この構造により、アルゴン ICP の中心軸上に導入される分析試料は周辺部への拡散が抑えられて、効率のいい分析が実現される。

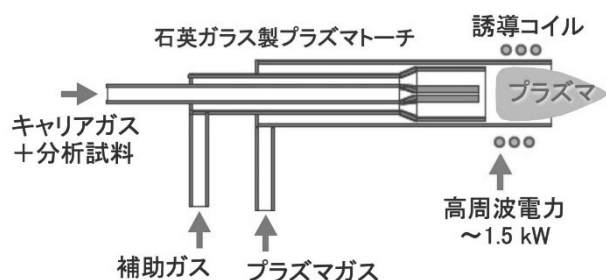


図1 微量元素分析用 ICP

溶液試料中の微量元素を分析する場合を例として、アルゴン ICP 中での原子・分子過程を図2に模式的に示す。溶液試料中の金属 M がアルゴン ICP に導入されると、溶媒中の酸や水と反応して MX や MO といった塩や酸化物が生成される。これらの化合物はさらに加熱されて解離し、中性原子 M となる。これが高速電子や準安定アルゴンとの衝突によって励起・イオン化される。発光分光分析では中性原子線および1または2価のイオン線が、質量分析では1価のイオンが主に使用される。アルゴン ICP 中の原子やイオン、励起種の存在密度は、それぞれの解離エネルギー、イオン化エネルギー、励起エネルギー等に依存するため、プラズマが高温・高密度であれば分析感度が向上すると単純に言うことはできず、分析試料に応じたプラズマ生成条件の最適化が必要となる。

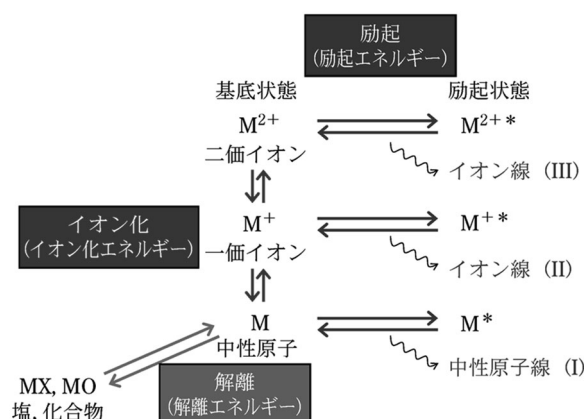


図2 ICP 中での原子・分子過程[4]

元素分析の準備とプラズマへの試料導入

元素分析をする際、分析したい試料を適切な状態で ICP に導入する必要がある。ここでは、一般的な溶液状の分析試料について説明する。

分析対象は溶液中の超低濃度元素や高濃度元素までとなるが、試料中の元素濃度が超低濃度の場合や、逆に高濃度で他の元素への干渉や検出器への負荷が懸念される場合は、試料の濃縮や希釈などの処理が必要である。他にも、酸やアルカリ、有機溶媒で加熱処理することで試料を溶液化する試料分解法や、目的元素のみを選択的に樹脂に捕集して抽出する方法が使用される。例えば試料分解法は、粒子や土壌、生体試料のような固体試料を分析する場合に用いられる。これらの試料準備を前処理といい、この処理が分析の成否を決める重要な工程であり、分析者のウデの見せどころとなる。

前処理を行った溶液試料は図3のようにネブライザーと呼ばれる霧吹き器で噴霧し、微小液滴として ICP に導入する。他には、超音波霧化を使用する方法なども開発されている。

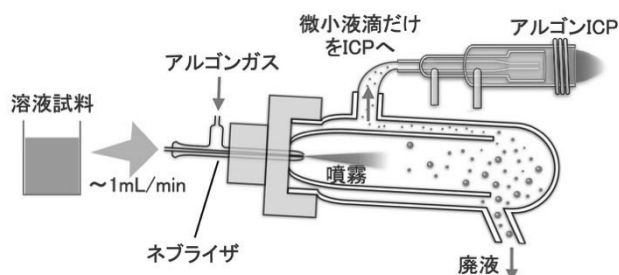


図3 溶液試料の ICP への導入法

ICP 発光分光分析装置[2, 3]

アルゴン ICP 発光分光分析装置 (ICP-Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES) は、1964 年に最初の論文が発表され、1976 年に最初の市販装置が発売された。ICP-AES では、数 100 ppm～1ppb の濃度範囲の複数の元素を同時に測定することができる。ICP によって励起された原子 M^* またはイオン M^{+*} 、 M^{2+*} が基底状態に戻る際に放出される光を、波長ごとに分光して測定する。光の波長から元素の種類を、光の強度から元素の濃度を求める。

装置は主に、試料導入部、大気圧アルゴン ICP と分光測光部から構成される。前述のように、分析試料はキャリアガスとともにプラズマ中心軸上に導入されるため、中心軸上の発光強度が最大となる。この発光は、プラズマの中心軸に対して軸方向または横方向から測光される。軸方向からの観測方式では発光の強い中心軸上の光を積分して測光できるので、高感度な測定が可能となる。一方、横方向からの観測方式では、分析試料や元素（波長）ごとに最適化した条件での測定が可能である。

分光測光部では、プラズマ中の原子やイオンから放射された光を回折格子で波長ごとに分け、光電子増倍管などの光検出器で電気信号に変換して検出する。CCD などの面検出器を用いて、多波長を同時に検出する装置も利用されている。190 nm 以下の真空紫外領域に強い発光を示す元素を分析

する際には空気中の酸素などによる吸収を防ぐため、分光器内を真空にしたり、アルゴンや窒素で置換する。

通常はプラズマガスにアルゴンを用いるが、低ランニングコスト化を目的とした、窒素プラズマも実用化されている。



図4 ICP 発光分光分析装置[5]

ICP 質量分析装置[4, 6]

アルゴン ICP 質量分析装置 (ICP-Mass Spectrometer, ICP-MS) は、1975 年に最初の論文が発表され、1983 年に最初の市販装置が発売された。ICP-MS では数 10 ppm～0.1 ppt の濃度範囲で多数の元素を同時に測定することができ、前述の発光分析よりも大幅に高感度である。これは現在開発されている様々な元素分析装置の中で、最も高感度な装置となっている。

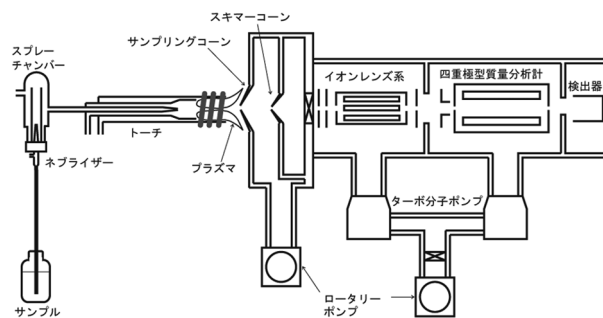


図5 ICP-MS の概略図[4]

ICP-MS の概略を図 5 に示す。アルゴン ICP で生成されたイオンを質量分析部に導入し、主に 1 価イオンを検出する。イオンの質量分離は高真空中でないと実施できないので、大気圧プラズマ中で生成したイオンをサンプリングコーンのオリフィス（直径約 1 mm の小孔）を通して数 100 Pa の低気圧中に導入し、さらにスキマーコーンのオリフィスを通して 10^{-2} Pa 程度の低真空中に導入する。このイオンビームをイオンレンズ系で収束したのち、 10^{-4} Pa 程度の真空中の四重極型のイオンフィルタで質量選別する。多元素を分析する場合は、フィルタの通過域を高速に変更して使用する。通常の分析では、全元素の質量スキャンに 100 ms 程度を要する。通過したイオンは二次電子増倍管で増幅検知され、イオンカウントとして計数される。

質量分析装置には、もう一組の四重極を配置して検出されるイオンの選択性をさらに向上させた ICP-MS/MS、多元素を同時に分析できる飛行時間型質量分析装置（ICP-Time-of-flight Mass Spectrometer: ICP-TOFMS）、磁場偏向を用いた高質量分解能の二重収束型質量分析計などが実用化され、目的に応じて使い分けられている。

著者らは、ICP-AES と ICP-MS を組み合わせた ICP 発光・質量完全同時分析装置（ICP-AES/MS）を開発している。この装置では、同じ試料を発光と質量で同時に分析するので、広いダイナミックレンジと、分析結果のクロスチェックが実現できる。

河川水中の微量元素分析

前述の ICP 質量分析装置では、ppm の百万分の一である ppt レベル以下の超低濃度の元素まで分析できる。筆者はこの超高感度を利用して、河川中の微量元素分析を行った[7]。これを実際の分析の一例として紹介する。

近年は下水処理技術が進歩しており、また、水質汚濁防止法によって排水基準や環境基準などが設けられているため、下水処理場で処理された水（以下、下水処理放流水と記載）を環境水に放流する際は、水質汚濁に係る環境基準の値を超えることはない。しかし、それでも全ての金属を取り除くことはできず、また、規制されていない元素や化合物も多く存在する。

筆者らは、多摩川の上流から河口にかけての複数地点の河川水と下水処理放流水を採水し、加熱酸分解やキレート固相抽出などの前処理を行ったあと、ICP-MS を用いて分析を行った。結果を図 6 に示す。

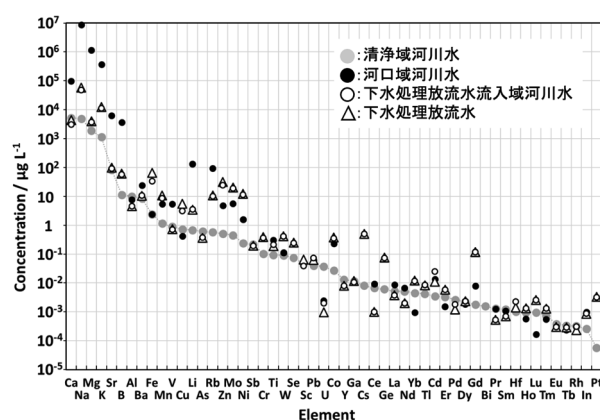


図 6 多摩川河川水中の広域濃度分布[9]

左から濃度が高い順に並べたグラフになっており、ナトリウムやカルシウムなどの多量元素から、インジウム（In）やプラチナ（Pt）などの超微量元素まで 53 の元素が、35 ppm～0.1 ppt という 8 桁を超える広い濃度範囲で検出された。この結果から、下水処理放流水流入後の河川水では、リチウム（Li）やホウ素（B）、ガドリニウム（Gd）などの 25 元素が濃度上昇していることが明らかになった。例えば、ガドリニウムは MRI 検査用の造影剤に用いられており、し尿として排泄されたのち、下水処理場で完全に処理されずに造影剤の残りを保ったまま河川水中から検出されることが

報告されている[8]。

このように ICP-MS は、適切な前処理をすることで塩分濃度の高い河口の水や、有機物を多量に含む下水処理放流水など、さまざまな試料に対して、多数の元素を超高感度に測定することができる装置であり、環境分析だけでなく、半導体製造や基礎医学、地球惑星科学、犯罪捜査などにも広く使用されている。

単一細胞中の超微量元素分析

現在、世界中で一つの細胞中のDNAやタンパク質を解析する研究が進められているが、一つの細胞中の微量元素を分析する研究はほとんど行われていない。これは、それを実現できる装置がまだ存在しないためである。

そこで筆者らの研究室では、科研費基盤研究(S)の支援を頂いて、一つの細胞中の超微量元素分析装置の開発を行っている。この装置では図7のように、一つの細胞を直径70ミクロン程度の微小な液滴に封入して射出し、目的の細胞を含んだ液滴だけをレーザーと強電界で選別してから高温プラズマに導入して元素分析する。この装置が完成すれば、一つの細胞中に含まれる1アトグラム (10^{-18} g) 程度の超微量元素の濃度を、毎秒数100個の早さで分析できるようになる。すると、がんやアルツハイマーなどの疾病の発生メカニズムの解明、iPS細胞の高精度な分化誘導、代謝機構の解明、細胞単位での薬効評価など、様々な先端医療研究に使用して頂けると考えている。



図7 単一細胞分析装置の概要

レーザーアブレーションを用いた固体試料の元素分析

固体状の試料の場合、酸などで溶液に溶かして元素分析をする事ができるが、固体の表面にレーザー光を照射して試料をアブレーション（掘削および蒸発）してエアロゾル化し、プラズマに導入する方法も使用されている。図8にレーザーアブレーション試料導入法を示す。レーザーを集光してスキャンする事で、数ミクロン程度の分解能で表面の元素をマッピング分析することができる。また、レーザーで切削しながら分析する事で、深さ方向のマッピング分析も可能である。

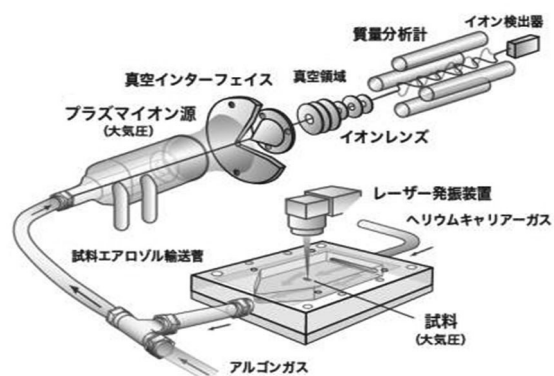


図8 レーザーアブレーション試料導入法[9]

大気圧低温プラズマを用いた表面付着物分析

ここまでは大気圧の高温プラズマの話であったが、大気圧低温プラズマも化学分析に応用されはじめているので、筆者らの研究を紹介する。

大気圧低温プラズマを物質に照射すると、表面が親水化される事をご存知かもしれない。これは、表面の付着物が脱離して表面が清浄化されることが一因である。筆者らは、この脱離した物質を分析する事を考えた。当初は脱離した分子をプラズマで励起して発光分光分析しようと考えたが、低温プラズマでは全く発光が確認できなかった。そこで、質量分析することを考えた。

図9のように分析対象となる材料の表面に低温プラズマを照射して付着物を脱離させ、これに、同じプラズマ中で生成される、水素イオンであるプロトンが付着させて電荷を付与し、質量分析装置に導入したところ、付着物分子が検出できた。レーザーや電子線を照射しても類似の非接触分析が可能であるが、低温プラズマはエネルギーが低いので、分子を解離させることなくそのままの質量で分析できるので、物質の特定が容易である。さらに、低温プラズマなので、生体や植物などの熱に弱い物質の表面も対象となり、生体表面の汗や薬剤、農作物に残留した農薬の分析などにも利用できる。

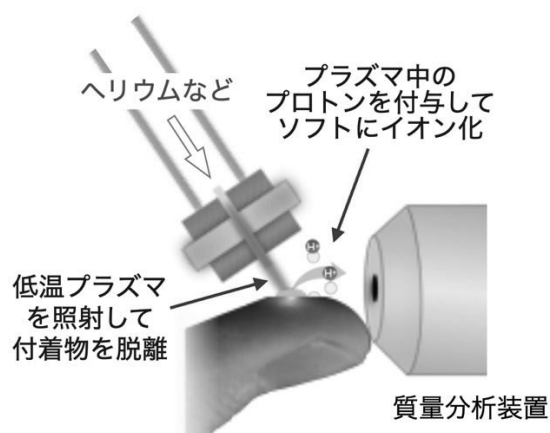


図9 表面付着物の非接触分析

おわりに

本稿では、超微量元素分析を中心として、大気圧プラズマの分析応用について紹介した。プラズマ応用の中でも、分析は半導体プロセッシングと同様にほぼ成熟した技術として、古くから広く使用されている。読者の皆さんもいつか、プラズマを用いた超微量元素分析技術を使用する事があるかもしれないので、その際には本稿を思い出して頂ければと思う。

また、これだけ広く使用されているプラズマ分析技術であるが、分析化学分野にはプラズマを専門とする人がほとんどいないのが現状である。興味を持たれた方は、プラズマ分光分析研究会や日本分析化学会にぜひご参加下さい。お待ちしております！

参考文献

- [1] A. Montaser 編, 誘導結合プラズマ質量分析法, 化学工業日報社 (2000).
- [2] 千葉光一, 沖野晃俊ほか著, 日本分析化学会編, 分析化学実技シリーズ ICP 発光分析の基礎と応用, 共立出版, 8-32 (2013).
- [3] 原口紘丞, ICP 発光分析の基礎と応用, 講談社サイエンティフィク (1986).
- [4] 藤森英治, 入門講座 分析機器の正しい使い方 無機分析 (ICP-AES 及び ICP-MS), ぶんせき, pp.48-55 (2017).
- [5] ICP 発光分光分析装置 Avio 220 Max, PerkinElmer Japan.
- [6] 田尾博明, 飯田豊, 稲垣和三, 高橋純一, 中里哲也, 日本分析化学会編, 分析化学実技シリーズ ICP 質量分析, 共立出版 (2015).
- [7] A. Yaida, R. Otsuka, A. Yamada, K. Nakano, A. Itoh, Investigation of Potential Anthropogenic Pollution of Rare Metals in Tama River Followed by Establishment of a

Comprehensive Multielement Analysis of Major-to-Ultratrace Elements in River Water and Sewage Treatment Effluent, *Anal. Sci.*, 39 (6), 867-882 (2023).

[8] Akihide Itoh, Akane Yaida, Yanbei Zhu, Potential Anthropogenic Pollution of High-

technology Metals with a Focus on Rare Earth Elements in Environmental Water, *Anal. Sci.*, 37 (1), 131-143 (2021).

[9] 平田岳史, 榎納好岐, 山下修司, レーザーアブレーション ICPMS による元素およびナノ粒子のイメージング, *ぶんせき*, 8, 334-341 (2019).

研究室紹介

長崎大学 大学院総合生産科学研究科 プラズマ工学研究室

長崎大学 大島多美子

1. はじめに

本稿をお借りして長崎大学 大学院 総合生産科学研究科のプラズマ工学研究室をご紹介します。このような貴重な機会を与えてくださいました会誌編集・書記担当幹事の田中学先生、財前義史様、山田大将先生、高橋克幸先生には、この場をお借りして御礼を申し上げます。

長崎大学は1949年に設立され、10学部6研究科を持つ総合大学で、学生定員は9,000名です。大学の起源は1857年(安政4年)に遡りますが、オランダ人の軍医が長崎奉行所で行った医学講義に始まったと言われていることから、168年の長い歴史を刻んできた大学でもあります。日本で唯一の熱帯医学研究所はケニアやベトナムにも拠点があり、また核兵器廃絶研究センターがあるのも特徴の一つです。他にも、海に囲まれ離島の多い長崎県ならではの取り組みとして、洋上風力発電や潮流発電、国家戦略特区の指定を受けたドローン配送サービスなど、大学としても地域の課題解決と持続可能な社会の発展に貢献しています。これらの取り組みは、グローバルヘルス、グローバルリスク、グローバルエコロジーの3つの分野において、全学部・全研究科が学問領域を超えて研究と教育を融合させることにより、長崎大学が掲げるプラネタリーヘルス(地球の健康)の実現を目指しています。私が所属する大学院総合生産科学研究科は、工学、水産、環境、情報の4つの自然科学系学部を統合した研究科で、2024年4月に発足しました。その中でプラズマ工学研究室は、共生システム科学コースにある電気・機械システム分野の中に位置づけられています。

2. 研究室について

2023年4月に私が長崎大学へ着任した当時、プラズマ工学研究室は松田良信先生が運営されていました。小型真空装置を1台持ち込んだだけで研究室を立ち上げられるのか、不安でいっぱいでしたが、松田先生に温かく迎えていただき、共同で研究室を運営することとなりました。また、プラズマエレクトロニクス分科会の会員の皆様にはご存じの方も多いかと思いますが、この研究室は2000年から2002年まで幹事長を務められた藤山寛先生が在籍されていた歴史ある研究室でもあります。その当時から使用されている実験室には年季が感じられるものの、実験に必要な設備や真空部品などが多く残されており、研究テーマの立ち上げ後、スムーズに実験を開始することができました。そして2025年3月に松田先生がご定年退職され、この4月より大島研究室として新たに運営が始まりました。旧松田研究室の学生も含め、大学院修士学生12名、学部4年生4名が所属し、毎日、にぎやかに研究活動に取り組んでいます。

3. 研究紹介

当研究室ではプラズマプロセスを活用し、スパッタリング法による機能性薄膜作製(3.1)やCVD法によるカーボンナノ粒子合成に関する研究(3.2)を行っています。さらに、松田先生の研究テーマを引継ぎ、スパッタリング成膜中における酸化物ターゲットのエロージョン領域から基板に入射する荷電粒子のエネルギー分布関数の測定(3.3)にも取り組んでいます。これらの研究内容について、ご紹介させていただきます。

3.1 粉体スパッタリング法による機能性薄膜作製に関する研究

本研究では、粉体をそのままターゲットとして用い、スパッタリング法によってさまざまな機能性薄膜の作製を行っています。一般的に使用される固体ターゲットと比べて、粉体は入手可能な元素の種類が豊富であり、多元素系材料の作製においては、粉体を混合することで元素の組み合わせや組成比を自由かつ広範囲に調整することが可能です。さらに、同じサイズのターゲットで比較した場合、粉体は固体に比べてコストを約 1/1000 まで削減できるという利点があります。これらの特長を活かし、粉体スパッタリング法を用いることで、新材料や代替材料の開発を安価で容易かつ高速に実現できる手法の確立を目指しています。

これまでの研究では、混合粉体ターゲットを均一に作製する方法や、ターゲットの使用条件（交換頻度やプレスの有無など）、さらに薄膜の作製方法について検討を重ねてきました。その結果、固

体ターゲットを用いた場合と同等の膜質を持つ薄膜の作製が可能になりました[1][2]。

現在は、コンビナトリアル成膜に取り組んでいます。この手法では、粉体をターゲットホルダーに充填する際に、その配置を自由に変更できるため、1つのカソードで複数種類の粉体ターゲットを構成することが可能です。これにより、1回の成膜実験で基板上に組成傾斜膜を作製でき、材料組成と物性の相関を面内でマッピングすることができます。さらに、ハイスループットスクリーニングにより、有望な材料の組み合わせや組成を効率的に探索することが可能となります。また、得られたデータを機械学習に活用することで、材料特性の予測精度を高めるとともに、次に探索すべき組成領域の提案など、より戦略的な材料設計が実現できます。このようなアプローチは、従来の反復作業や経験則に依存した材料開発から脱却し、データ駆動型の革新的な材料探索へとつながることが期待されます。(図1)

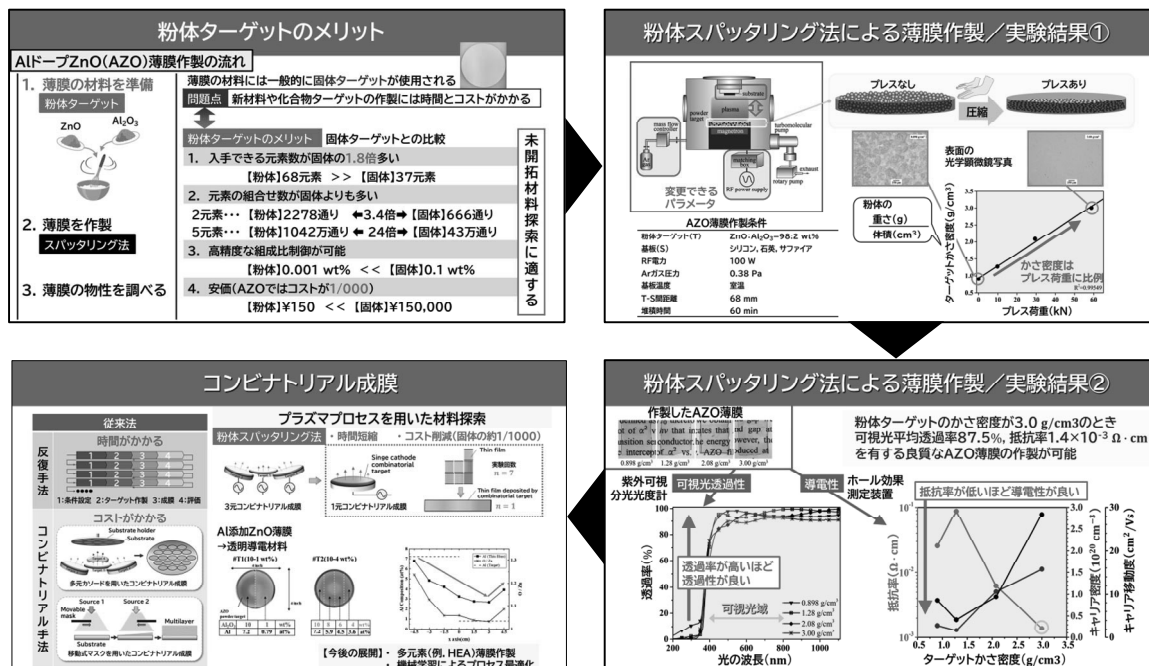


図1 粉体スパッタリング法による機能性薄膜作製

3.2 マルチホロープラズマ CVD 法によるカーボンナノ粒子合成に関する研究

本研究では、物理的・化学的に優れた特性を持ち、さまざまな構造体を形成できるカーボン材料の中で、カーボンナノ粒子 (CNP) に着目しています。特に結晶性 CNP は、センシング、バイオイメージング、太陽電池、リチウムイオン電池など、幅広い分野での応用が期待されており、さらなる高品質化が求められています^[3]。そこで本研究では、粒径やフラックスの制御が可能なマルチホロープラズマ化学気相成長 (MHPCVD) 法を用いて、CNP の合成を行っています。先行研究では、MHPCVD 法における合成パラメータが CNP の粒径や堆積量に与える影響について検討されてきました^[4]。本研究ではさらに、CNP の結晶性制御に焦点を当て、その関連因子の解明を目的としています。実験では、キャリアガスに Ar、ソースガスに C_2H_2 を使用し、(1) ガスの総流量を一定に保ち Ar と C_2H_2 の流量比を変化させた場合、(2) Ar と C_2H_2 の流量比を一定に保ちガスの総流量を変化させた場合で、CNP の構造特性に与える影響を調査しました。

合成した CNP のラマン分光測定結果より、

1350 cm^{-1} 付近に D バンドが、1580 cm^{-1} 付近に G バンドが観測されました。また、これらのバンドの強度比から求められる I_D/I_G 値は、グラファイト構造の結晶性を評価する指標であり、この値が小さいほど結晶性が高く、結晶中の欠陥密度が低いことを示します。(1) ガスの総流量が一定のとき C 系ガス比 ($C_2H_2/(Ar+C_2H_2)$) の増加に伴って I_D/I_G 値は減少し、CNP の結晶性が向上していることを示しています。また、(2) C 系ガス比を 1.0 一定にした状態でガスの総流量を減少させると I_D/I_G 値は増加し、結晶中の欠陥が増えていることを意味します。 C_2H_2 はイオン化エネルギーが低く、アモルファス炭素膜の堆積速度が速くなります^[5]。そのため、チャンバー内の圧力が一定のときガスの総流量が小さいと、プラズマ放電範囲内での C_2H_2 滞留時間は長くなり、粒子核を含む粒子の凝集が進行し結晶中の欠陥が増加する可能性が考えられます。したがって、ガスの総流量と C 系ガス比は CNP の結晶性に寄与する重要な因子であることが示唆されました。今後は、より詳細な結晶性評価を行うために、質量分析器を用いて生成された粒子中の炭素種や不純物の組成などを調べて、明らかにしていく予定です。(図 2)

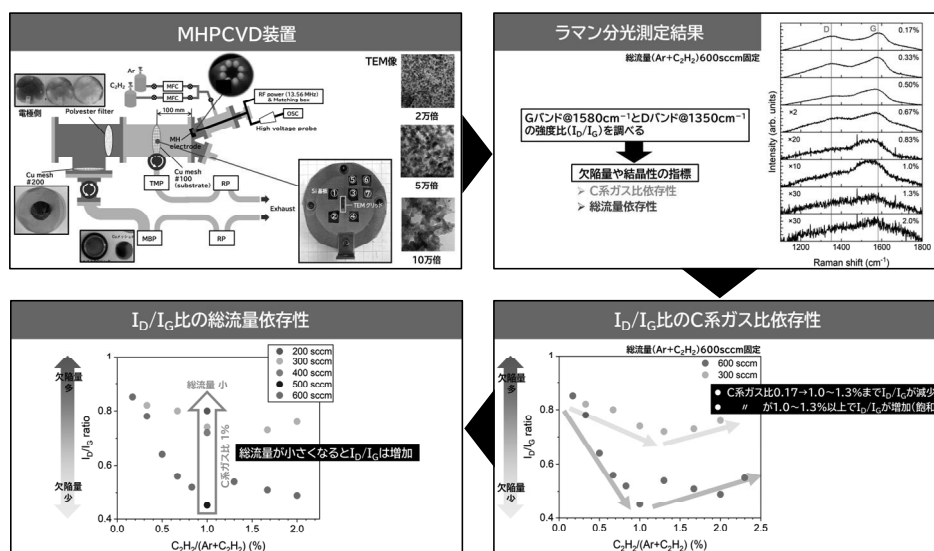


図 2 マルチホロープラズマ CVD 法によるカーボンナノ粒子合成

3.3 反射電界型エネルギー分析器 (RFEA) を用いた荷電粒子のエネルギー分布関数の測定に関する研究

本研究では、透明導電材料として広く用いられている ITO に含まれる In の希少性および毒性の問題に対し、資源が豊富で人体に無害な ZnO に Al や Ga を添加した金属添加 ZnO を代替材料として検討するなかで、マグネトロンスパッタリング法により作製した薄膜において、ターゲット中心からの半径距離によって抵抗率が不均一になる現象が確認されました。この原因として、ターゲットの浸食領域（エロージョン）から放出された高エネルギーの荷電粒子、特に酸素負イオンが基板表面に衝突し、膜構造や結晶性に影響を与えている可能性が考えられます。この仮説は、エネルギー分析機能付き質量分析器を用いた基板入射酸素負イオンのエネルギー分布関数測定によって、一部検証されていますが、装置が高価で大掛かり

であり、空間分布測定が容易ではないため、報告例は非常に限られています。

一方で、低コストでコンパクトな装置として、反射電界型エネルギー分析器 (RFEA) を用いることでイオンのエネルギー分布関数とその空間分布を測定することが可能です。通常、RFEA は電子と負イオンの判別が困難であるため、通常は負イオンのエネルギー分布関数の測定を行うことはできませんが、本研究では RFEA の入射開口部に磁気フィルタと呼ばれる磁界領域を設けることで、電子の流入を抑制し、負イオン測定を可能にしました^[6]。そこで、Al 添加 ZnO ターゲットと Cu ターゲットを用いて、DC マグネトロンスパッタリング中の EDF 測定を行った結果、Al 添加 ZnO にのみ、ターゲット印加電圧付近で高エネルギー荷電粒子の存在を示すピークが観測されました。これは Cu ターゲットでは確認できないことから、酸素負イオンによるものであることを明らかにしました。(図 3)

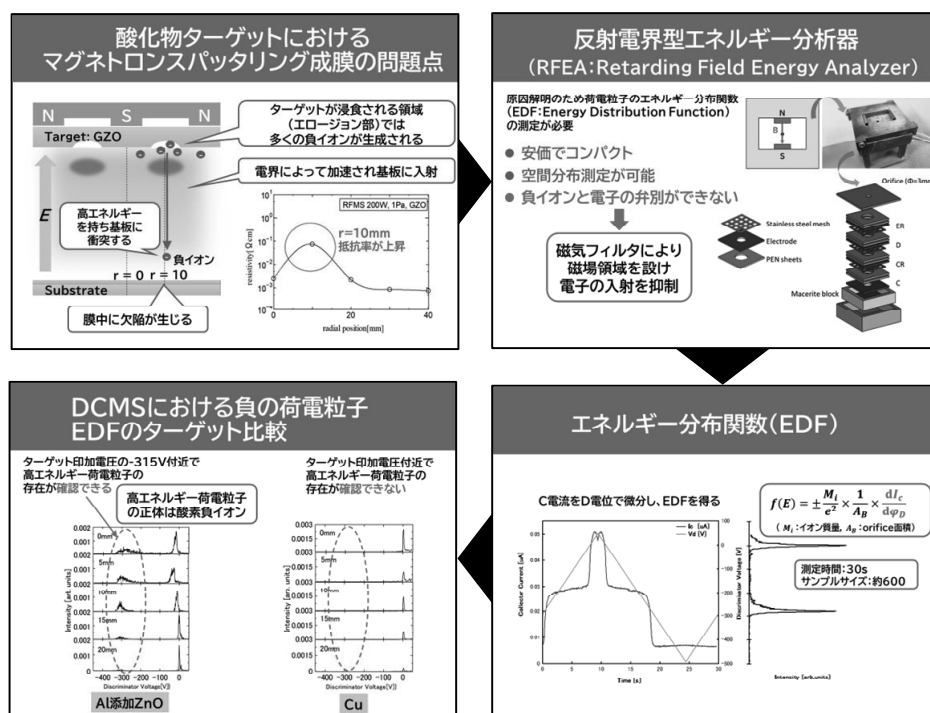


図 3 反射電界型エネルギー分析器 (RFEA) を用いた荷電粒子のエネルギー分布関数の測定

4. おわりに

本研究室の礎には、私自身がこれまでに多くの方々から賜ったご指導とご支援があります。学生時代には、熊本大学 蛭原健治教授のもとで研究に不自由なく取り組める環境を整えていただき、精神面でも大きな器で支えていただきました。また、これまでの研究活動を通じて、佐世保工業高等専門学校 須田義昭教授および川崎仁晴教授には、同じ研究グループの一員として多大なるご指導とご支援を賜りました。さらに、九州大学の白谷正治教授には、困難な状況にあるときに手を差し伸べていただいただけでなく、成長につながる挑戦の機会も数多く与えていただきました。

現在、研究室を運営する立場となった私ができることは、これまでに受けたご恩を次の世代へとつなぐことです。学生たちが自由に挑戦し、安心して成長できる場を提供し続けることが、私の果たすべき役割であると考えています。

参考文献

- [1] T. Ohshima; IEEE Open J. Nanotechnol., vol.4, (2023), pp.172-180.
- [2] T. Ohshima, T. Maeda, Y. Tanaka, H. Kawasaki, Y. Yagyu, T. Ihara, Y. Suda; Jpn. J. Appl. Phys., vol.55(1), (2016), 01AA08.
- [3] E. Asadian, M. Ghalkhani, S. Shahrokhian; Sens. Actuators, B, vol.293, (2019), pp.183-209.
- [4] S.H. Hwang, T. Okumura, K. Kamataki, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani; Diam. Relat. Mater., vol.109, (2020), 10850.
- [5] J. Robertson; Mater. Sci. Eng. R., vol.37, (2002), pp.129-281.
- [6] Y. Matsuda, K. Watanabe, S. Uzunoe, T. Furusato; Jpn. J. Appl. Phys., vol.62, (2023), SL1021.



写真 1 2025 年度プラズマ工学研究室集合写真

海外での研究開発事情

Off-Campus study in the U.S. for learning in plasma diagnostics

東京科学大学 Deng Siqi

本文

The University of Minnesota, Twin Cities, is a prestigious institution recognized for its academic excellence, research-driven environment, and dynamic campus life. With a global outlook and significant contributions to science and innovation, it serves as a major academic hub both nationally and internationally.

During my off-campus research stay (3/1/2023~10/17/2023), I worked under the supervision of Professor Peter Bruggeman, who leads the Plasma Science and Engineering Group. His group focuses on various aspects of plasma science and technology, conducting multidisciplinary research that spans engineering, thermodynamic and electrodynamic physics, kinetic and reactive chemistry, materials science, and computational modeling [1][2]. The group develops novel plasma-based technologies for applications in environmental remediation, biomedicine, and renewable energy by leveraging the unique characteristics of non-equilibrium plasmas.

The laboratory is equipped with advanced diagnostic tools, including laser-induced fluorescence (LIF), optical emission spectroscopy (OES), laser scattering, absorption spectroscopy, and mass spectrometry. These

tools enable detailed analysis of plasma properties and reactive species densities. The group's research focus includes plasma kinetics, plasma-liquid interactions, and plasma synthesis processes. **Photo 1** shows the farewell party held for me at the end of my visiting research period in Professor Bruggeman's group. In the photo, Professor Bruggeman is seated in the fourth position from the front on the left side, and I am seated next to him in the fifth position.



Photo 1: group photo

Visiting purpose

The ultimate goal of my research is to develop a gas-liquid interfacial plasma method for the sulfonation of carbon materials under ambient conditions using dilute sulfuric acid. These sulfonated materials can then be applied as solid acid catalysts for cellulose hydrolysis. A key challenge is to understand the plasma parameters involved in this process. Therefore,

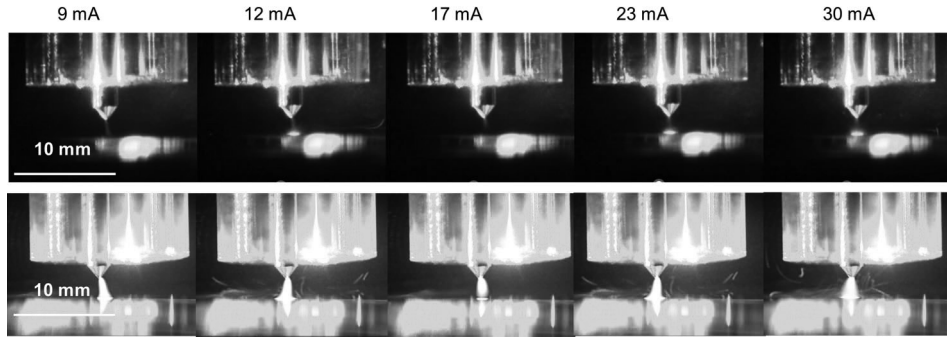


Figure 1: real image of plasma discharge with HCl solution; took by digital camera. (upper) with 532 nm band pass filter; (lower) without filter.

I aimed to utilize the plasma diagnostics available in Professor Bruggeman's group to investigate the plasma characteristics during sulfonation, in order to enhance the effectiveness of the method.

Major Results

At the start of this study, I conducted experiments using a Class 3 Nd:YAG laser to observe scattering by droplets formed during plasma–liquid interaction. Four types of liquid solutions were tested to identify distinct behaviors. Interestingly, when plasma was applied to an acidic solution, droplet generation exhibited a two-step process. As shown in Figure 1, droplets began to form when the discharge current reached 10 mA. However, at 15 mA, droplet formation ceased, only to resume at 20 mA. This suggests a transition in discharge behavior, possibly indicating a relationship between droplet formation and plasma characteristics.

Further plasma diagnostics were conducted using 2D OH-LIF imaging. As shown in Figure 2, four OH transitions were selected and LIF measurements were taken at five different

discharge currents. The collected fluorescence intensities, which are linearly related to the population density of rotational states in the OH ground state, enabled the construction of

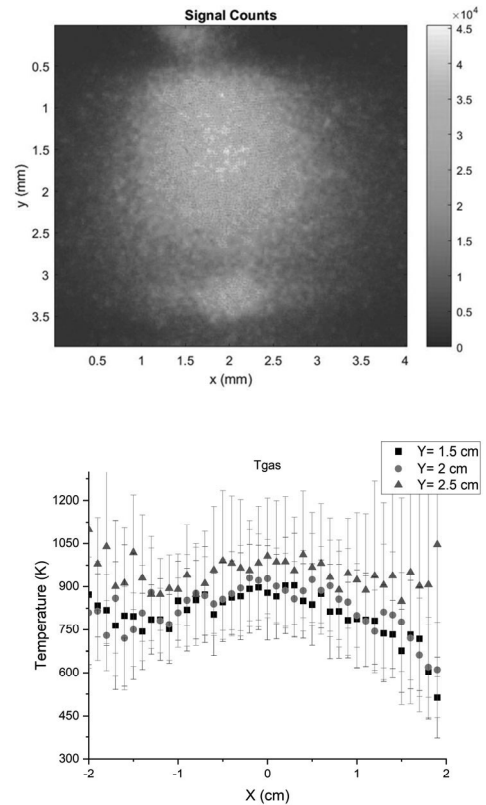


Figure 2: (upper) 2D OH LIF signal of Q_2 (6) when the current is 30 mA; (lower) T_{gas} of 30 mA plasma discharge.

Boltzmann plots for gas temperature estimation. The measured gas temperatures at the plasma center were as follows: 725 K (9 mA), 700 K (12 mA), 760 K (17 mA), 1000 K (23 mA), 960 K (30 mA).

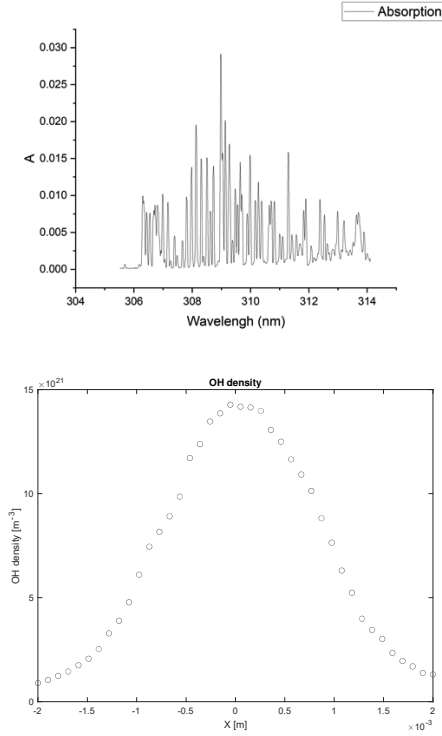


Figure 3: (upper) Absorption spectrum obtained from the positive column of the discharge with the water cathode; (lower) OH absolute density distribution.

Figure 3 (upper) shows the absorption spectrum calculated in my experiment, the spectrum was obtained by following equation:

$$A(\lambda) = 1 - \frac{I_{l+p}(\lambda) - I_p(\lambda)}{I_l(\lambda) - I_b(\lambda)} \quad (1)$$

In this experiment, the condition in this

experiment is current: 23 mA; distance: 3mm.

I choose 4 transitions in this spectrum to calculate: Q1 (4), Q1 (5), P1 (2), and R2 (3). The OH density profile was shown in Figure 3 (right), it obtained by LIF profile and T_{gas} and calculated by following equations. The maximum OH density in 23 mA plasma discharge was $1.6 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$.

$$W(x) = \int A(\lambda) d\lambda = \int \left[1 - \exp\left(-h\lambda_0 B \int n_{OH}(x, y) f_B(T(x, y)) \phi(\lambda, T(x, y)) dy\right) \right] d\lambda \quad \dots\dots\dots (2)$$

Conclusion

In conclusion, this off-campus study allowed me to gain valuable experience in plasma diagnostics and deepen my understanding of the plasma parameters critical to the sulfonation of carbon materials. The advanced measurement techniques and collaborative environment at the University of Minnesota provided essential insights and technical skills that will support the continued development of my research on plasma carbon treatment.

参考文献

- [1] P J Bruggeman, N Sadeghi, D C Schram and V Linss, Plasma Sources Sci. Technol. 23, (2014), 023001
- [2] R M van der Horst, T Verreycken, E M van Veldhuizen and P J Bruggeman; *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 (2012), 345201

研究紹介

プラズマによる多層カーボンナノチューブの表面処理、 およびその応用の研究の経緯とこれまでの成果

中部大学 小川大輔

1. はじめに

カーボンナノチューブ (Carbon Nanotubes, CNTs) は、我々の身の周りに豊富に存在する炭素で構成される物質であり、フラーレンやグラフィンなどと同様、機械的強度や電気伝導性などで優れた物性を有していることは大変よく知られている。この大変魅力的な材料は、1990 年代初頭に飯島氏による透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy: TEM) を使った観察[1]で注目を集め、現在においても世界的なナノテクノロジーの注目材料の 1 つとして多くの人を惹きつけている。

その一方で、CNTs はグラファイトなどと同様に化学的安定性が高いという特徴も併せ持っている。この化学的安定性は一見喜ばしいように感じるかもしれないが、別な見方をすると、CNT 単体で化学反応に関わるのが難しいことを意味する。つまり、CNTs は好んで他の材料と化学的に結びつくことがないため、その応用は容易でない。(対照的に、炭素と同じく日常にありふれた元素であるケイ素は、不純物を混ぜることで導電性を持たせることができたり、酸化させることで絶縁性を持たせたりすることができるため、これまで産業による応用が高度に進んできた。) そこで、この取り扱いが難しい CNTs を応用まで辿り着くため、これまで多くの研究者が CNT の応用方法について調査を進めてきた。

その応用方法の代表例が、CNT 表面上に官能基を修飾させるという手法である。これは CNT の「機能化 (Functionalization)」と呼ばれ、一般的

には硝酸や硫酸などの強酸を用いて、まず CNT 表面上にカルボキシル基 ($-COOH$) を修飾させ、その後、目的に応じて修飾したカルボキシル基を別の官能基に置換するという手法が用いられる[2]。この機能化された CNTs はその修飾された官能基を通じて他の材料と容易に化学結合を持つことができ、その結果 CNTs の応用の可能性を広げることができる。しかし、強酸を用いた CNT 機能化の手法では、その機能化の工程が数時間から数日に及ぶ場合があり[3]、将来の来たる大量生産を考えた場合、もっと短時間で簡便な手法が望ましいのは明らかである。このような状況下において、プラズマを使った一研究者として、プラズマの利用がこの CNT 機能化に一役担うことができると考えるのは決して不思議なことではない。つまり、プラズマ中には多くのイオンやラジカルなどの反応性粒子を含み、とくに電子が主にエネルギーをもつ低温プラズマは、単なる熱処理とは違い、反応炉の平均温度が数百℃においても多くの化学反応を生成することができ、これまで得られてきた知見とは違った成果を期待することができる。

化学的安定な CNTs を応用させるための別の方法として、複合材料としての利用についてもこれまで多くの方により模索されてきた。炭素繊維強化プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Plastics, CFRP) 材料は、このような複合材料としての利用の代表例であり、CNTs も他の材料と複合させることで CNTs の持つ物性の特徴を加えることができる可能性がある。

このような背景もあり、これまで中部大学小川

研究室では、CNTs を複合材料のフィラー材（添加される材料）として扱うことを前提に、プラズマ処理された CNTs が母材に与える影響について調査を行ってきた。当研究室ではこれまで長年に渡り、低温プラズマを用いた CNTs 表面処理とその応用について調査を行っており、本記事ではこれまでの研究過程を踏まえて、これまでの研究成果について記述した。

2. CNTs に対するプラズマ処理の効果

2. 1 プラズマによる有機溶媒中の CNT 分散へ与える影響

この研究では、プラズマに曝された CNTs が高分子材に複合されたときにどのように効果を与えるかということを調査するために、当初、簡素な誘電体バリア（Direct Barrier Discharge, DBD）放電を用いて、CNTs に対するプラズマの効果を調査した[4]。この装置では、まず CNTs をプラズマに曝すことはできたものの、高分子複合材に CNTs をフィラーとして添加するためには、CNTs を溶媒内に分散させる必要があった。CNTs は難溶性物質であり、複合材中に均一に分散させるためには、その合成に使う溶媒によく分散させる必要がある。一般に分散するには親水性や疎水性、あるいは分散させる物質の持つ官能基に影響があると考えられているものの、その理論的背景は現在においても多くの方が調査されている。

図 1 はこの研究の初期に得られた成果の 1 つで、プラズマ処理された CNTs を、高分子合成によく使われるテトラヒドロフラン（Tetrahydrofuran, THF; C_4H_8O ）中に分散させたときの CNT 分散溶媒の透過率の波長依存性を示したものである。この図から見られるようにプラズマ処理をすることで CNTs の溶媒内分散の様子が改善され、さらにそのプラズマを生成するガス種によって、その分散具合が違ってくるのがわかった。とくに、ここで

は窒素と水素を含むプラズマで処理をした CNTs が最も分散性が良くなり、そのプラズマを構成するガス種やその他の文献で報告されている例を参考にして、官能基の中でもおそらくアミノ基（ $-NH_2$ ）が THF 内の分散を良好にしている可能性があり、結果として CNTs に対してプラズマ処理の効果を得ることができていることがわかった。

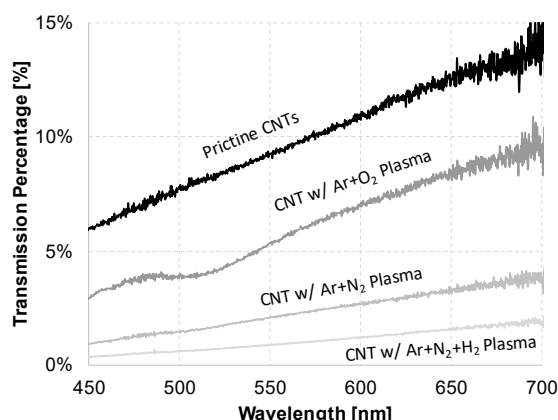


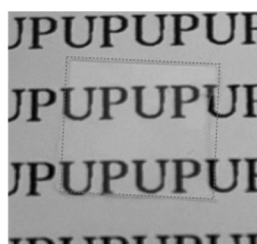
図 1 THF 溶媒中に分散された CNT におけるプラズマ処理の効果（ここでは透過率の低い試料ほど溶媒中の CNT 分散性がよいということを示唆している。）

2. 2 プラズマによる複合材中の CNT 分散へ与える効果

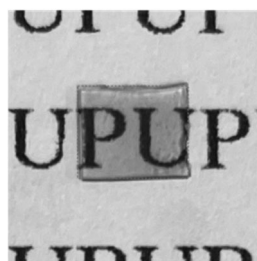
プラズマ処理により溶媒内での CNTs の分散性を変化させることができるとわかった後、プラズマ処理をした CNTs が、どのように高分子複合材料の物性に影響を与えるかについて調査を行なった。なお、これ以降プラズマの効果を上げるため、より大きなプラズマ密度を期待できるラジオ周波数（Radio Frequency, 13.56 MHz）を使った容量性結合プラズマ（Capacitively-coupled Plasma, CCP）を用い、これ以降、このプラズマを使った CNTs のプラズマ処理を行なっている。

図 2 はプラズマ処理をしていない CNTs とプラ

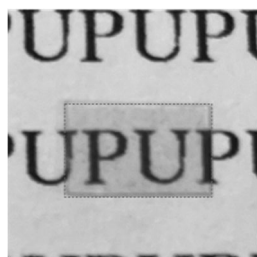
プラズマ処理をしたときの CNTs をフィラー材とし、母材を高分子材料であるポリウレタンに複合させたときの、ポリウレタン内の CNT 分散具合を示したものである。



a) CNTs を含まない PU 複合膜



b) プラズマ処理をしていない CNTs を含む
PU 複合膜



c) プラズマ処理をした CNTs を含む
PU 複合膜

図 2 CNT 複合ポリウレタン膜におけるプラズマ処理が与える膜の透明度に与える影響

この図から分かるように同じ割合を混入させた場合でも、複合膜の透過度が高いことがわかった[5]。このプラズマ処理による CNT 複合ポリウレタン薄膜の透明度の向上については今のところあまりよくわかっていないものの、結果として、複合材

の合成過程においてもプラズマ処理された CNTs は凝集しづらく、分散性を維持できることがわかり、これまで本研究に関わる過程で多く観測されてきている。

2. 3 プラズマにより CNT 上に修飾されたイソシアネート基の効果

プラズマ処理された CNT 複合材の物性を調査するために、これまで機械的特性の 1 つである摩耗性に着目してついて調査を行なってきた。なお、ここにおける摩耗試験はサンドペーパーで連続的に摩耗することでこの計測を行なっているが、この摩耗強度を調査するために、薄膜を吊るした状態で薄膜を摩耗し、それが破断するまでの時間をもって評価を行なっている。詳しい装置図や測定条件などはすでに発表された論文に記載されているため、詳細はそちらを参照されたい[6]。

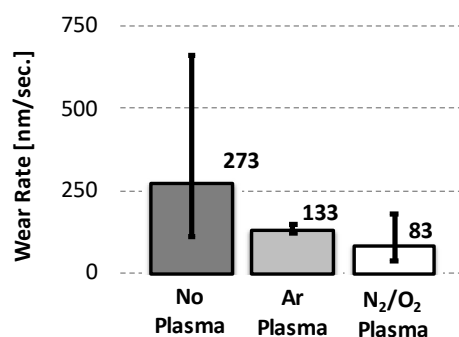


図 3 プラズマ処理をしていない CNTs とプラズマ処理をした CNTs を含むポリウレタン複合膜の耐摩耗性の違い（ここでは Wear Rate が低いほど、耐摩耗性が高いと判断できる。）

図 3 は CNTs をフィラーとするポリウレタン複合膜におけるプラズマ処理が与える複合膜への機械的強度の効果を示したものである。この図から見られる通り、この摩耗試験の結果は、CNTs の持つ機械的強度により複合膜の摩耗性が向上したと

いうだけではなく、プラズマ処理により効果的に複合されたことを意味する。つまり、CNTs をプラズマに曝されることにより、CNTs に何らかの変化が生じ、それが摩耗性の向上に影響したことになる。

そこで鍵となるのは、複合材の母材となっているポリウレタンで、ポリウレタンを合成しているウレタン結合は、ポリオール（2つ以上の水酸基（OH 基）を持つ化合物の総称、多価アルコール）とイソシアネート（NCO 基をもつ化合物）が反応することによって生成される。ここではすでに生成されているポリウレタンに CNTs を複合させたものの計測結果であるが、ポリウレタンの中にある一部の未反応の水酸基が存在しており、それらがプラズマによって修飾された CNT 上のイソシアネート基と反応をし、化学結合を持った状態（ポリウレタンと CNTs の界面相互作用が向上した状態）でポリウレタン内に複合されているから摩耗性が向上したと思われる。実際、後に、蛍光発光法やフーリエ変換型赤外分光（Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FTIR）、X 線光電子分光（X-ray Photo Spectroscopy, XPS）などの複数の計測方法において、CNT 上の NCO 基の存在が明らかになっている。ただ、図 3 における結果では、アルゴンプラズマ処理をした場合でも耐摩耗性が向上しており、この分析と一見相反するように見えるものの、単にアルゴンプラズマに曝した場合でも CNT 表面に未結合手が生成された可能性があり、結果としてポリウレタンと化学結合を持って複合された可能性がある。いずれにしても、図 3 の結果では、窒素と酸素で生成されたプラズマの方が CNTs とポリウレタンの界面相互作用を向上させているため、NCO 基に着目していくことになった。なお、この分析を踏まえて、その後 NCO 基修飾向上することを期待して、窒素と酸素で生成されたプラズマから、窒素と二

酸化炭素で生成されたプラズマ生成の使用を始めている。

次に CNTs に修飾された NCO 基の有無を調査するために、検出蛍光色素であるアクリジンイエロー G（AYG, Acridine Yellow G; $C_{15}H_{15}N_3$ ）を使い、この調査を行なった。図 4 は CNT 上に修飾された NCO 基の検出をするために用いた蛍光発光法の原理を表した図であり、この手法は日口らにより報告されている手法[7]を参考にした。

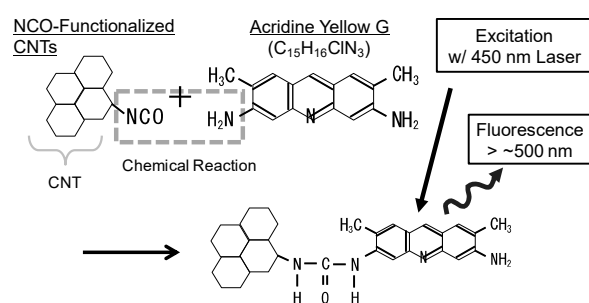
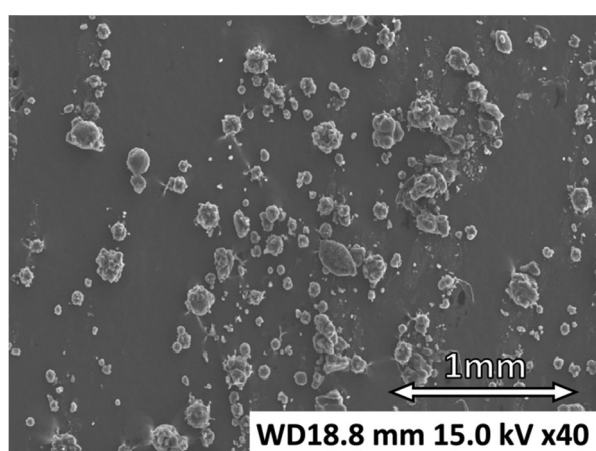


図 4 CNT 上に修飾された NCO 基を検出するために用いられた蛍光発光法の測定原理

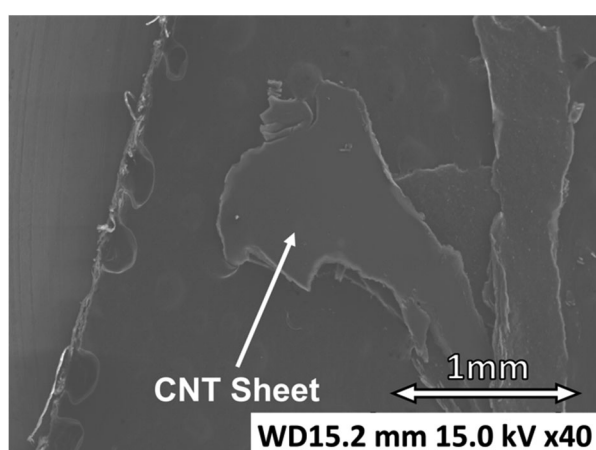
この測定法の利用により、プラズマ処理をされていない CNTs に比べ、プラズマ処理をした CNTs の方が AYG による蛍光発光量の増加が観測され、結果として、プラズマによる NCO 基修飾が確認された。さらに我々はその発光量に着目して、CNT 上に修飾された NCO 基が全て AYG と反応したと仮定して、CNT 上に修飾された NCO 基の修飾具合の数値化を試みた。(非常に興味深いことではあるが、官能基修飾率は報告されている例はあまり多くない。)その結果、プラズマ処理したあとの CNTs にはおよそ 0.1 から 1 % 程度の修飾率（炭素数における NCO 基数の割合）が実現できることがわかった[8]。さらに興味深いことに、質量が小さい CNTs ほど優先的に NCO 基修飾されている可能性があることが、遠心分離をした CNT の選別により、この事実が明らかになった。

2. 4 プラズマ処理のための前処理工程の効果

CNTs は一本一本独立していることは稀で、多くの場合凝集物として存在する。図 5 a) は我々がプラズマ処理を行なっている CNTs の走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) で観察したときの様子であり、ここで見られるように、プラズマ処理をする前の CNTs は球状で凝集しており、そのままプラズマ処理をしたところで凝集物の内部の機能化を期待できない。



a) 前処理を行なう前の MWCNTs



b) 前処理を行なった後の MWCNTs

図 5 プラズマによる CNT 機能化の前に行われた処理の前後の CNT 形状の違い

そこで、プラズマに曝される CNTs の表面積を最大化するための前処理を行ない、その効果について調査を行なっている。なお、この前処理の詳しいプロセスについてはすでに公表してある論文 [9] に記述してあるため、ここでは大筋だけを記述することにする。この前処理工程では、プラズマ処理をする前に凝集している CNTs を THF 溶媒内に入れ超音波処理をして球状に絡まっている CNT を一旦解し、その分散溶媒の溶媒だけを蒸発させることで、プラズマに曝される CNTs 集合体の形状を一様とし、プラズマに接する面積の均一化を図った。

図 5 はこの前処理の効果を示しており、CNTs 凝集物の形状 (図 5 a) を球状からシート状 (図 5 b) に変えることができた。そして、この前処理を行わないでプラズマ処理を行なった CNTs よりも前処理を行なったのちにプラズマ処理をした CNTs の方がより多くの NCO 基が修飾できることがわかり、およそ 2 倍程度修飾率を向上させることができ、効率的にプラズマ機能化するためには、プラズマに曝される CNT 表面積を増やす必要があることがわかった。

2. 5 プラズマ処理中の気相粒子による CNT 機能化に与える影響

CNTs のプラズマ機能化に限ったことではないが、プラズマを用いて加工する場合、その対象とする材料表面は、プラズマ中に存在する粒子の量やその種類により、その加工具合に影響する。そこで、プラズマ中の気相中の粒子と CNTs のプラズマ機能化の関係性を調査するために、プラズマアクチノメトリ法を用いて、気相中の粒子と CNT 表面上に修飾された NCO 基の関係について調査を行なった [10]。

図 6 はプラズマ生成ガスである窒素と二酸化炭素、あるいは窒素と酸素の混合比を変化させたと

きの CNT 上に修飾された NCO 基の修飾割合の推移を示している。この図から見られるように、窒素ガス割合が増えるにつれて、修飾率が向上していくことがわかった。一方、窒素ガスの割合を大きくしすぎると、その修飾率は下がってしまう。ここで興味深いのは、修飾率が最大になるのは窒素が 90% 程度のときであり、窒素・二酸化炭素、または窒素・酸素で生成されるプラズマの両方で同じような傾向を持つ結果となった。一方、測定対象としている NCO 基は窒素原子 1 つ、炭素原子 1 つ、酸素原子 1 つを持っている官能基であり、修飾率が最大になる条件では窒素の供給量が過剰であるように見える。

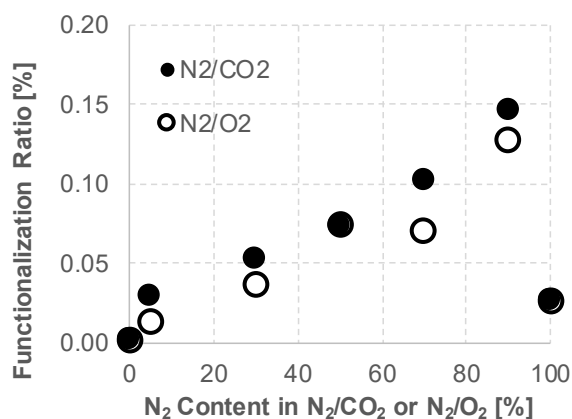
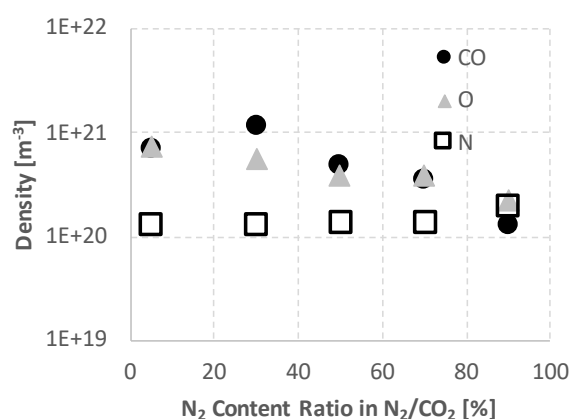


図 6 プラズマ処理ガスによる CNT 上に修飾された NCO 基のプラズマ中の混合ガスの割合による影響

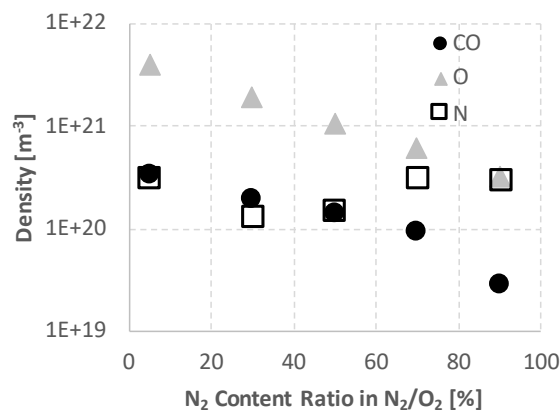
そこで、プラズマアクチノメトリ法を用いて、プラズマ気相中の粒子密度を推測したところ、図 7 で見られるように、窒素・二酸化炭素、または窒素・酸素で構成されるプラズマの両方において、モル比が 9 : 1 のときにプラズマ気相中に存在する窒素原子と酸素原子の密度が同程度になることがわかった。

さらに興味深いのは、図 6 で見られるように、

窒素・二酸化炭素、または窒素・酸素のプラズマで同程度の修飾率を達成できていることで、その傾向は各ガス割合においてほぼ同じとなった。一方、プラズマアクチノメトリ法による数密度の推移を見ると、構成ガス種によって酸素原子や一酸化炭素の数密度の推移は異なっているものの、窒素原子量の推移はほぼ同じ傾向や同程度の数密度であることがわかった。



a) 窒素と酸素で生成されたプラズマ



b) 窒素と二酸化酸素で生成されたプラズマ

図 7 プラズマ中の気相粒子 (N 原子、O 原子、一酸化炭素) の数密度のプラズマ中の混合ガス割合による影響

つまり、NCO 基の修飾は、プラズマ中の窒素原子

の量で制限されており、気相中酸素原子量と同程度になったときに、修飾率が最大になる可能性があるということがわかった。逆に NCO 基生成に当初寄与していると思われた一酸化炭素が、NCO 基の生成にあまり効果的ではないこともわかった。

2. 6 プラズマ処理された CNTs の効果的な複合方法

プラズマ処理により修飾された CNTs は化学結合を持ってポリウレタンと複合されるため、複合材の機械的強度が上がる可能性があることわかってきたものの、次第にプラズマ処理された CNTs をウレタン結合が生成される前に複合させることで、より CNTs とポリウレタンとの界面相互作用を向上させることができるのではないかという考えに至った。ここではより効果的な複合方法を見出せるかどうかについての疑問に答えるべく、図 8 のような 2 つの複合材の合成方法による違いについて調査を行なった。

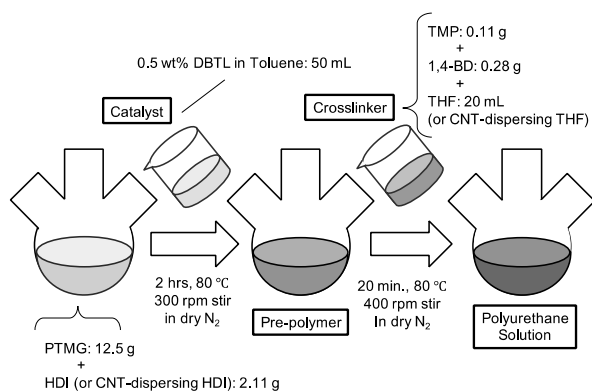


図 8 CNT 複合ポリウレタン材の In-situ 重合による合成過程

ここでは詳しい合成方法についてはすでに発表してある論文を参照していただくこととして、簡単に説明すると、ウレタン結合を生成させる前にプラズマ機能化された CNTs を含めて合成する方法

(In-situ 重合法) と母材の主なウレタン結合が形成された後にプラズマ機能化された CNTs を混入させる方法 (溶媒混合法、Solvent Blending 法) の 2 つで比較を行った。

図 9 は先の 2 つの合成方法による複合された CNT ポリウレタン複合薄膜の摩耗試験の結果を示しており、プラズマ処理を行っていない CNTs とプラズマ処理をした CNTs を使って、ウレタン結合後と結合前に混入した場合を比較している。

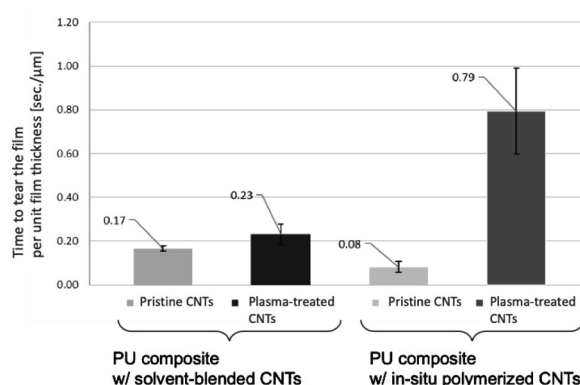


図 9 CNT 複合ポリウレタン膜における重合方法が与える影響と各重合法に対するプラズマ処理をした CNTs が与える複合膜の耐摩耗性へ与える影響

この図で見られるように、CNTs にプラズマ処理を行うことで、ウレタン結合の生成前後に関わらず、膜の耐摩耗性が向上した。これは図 2 で見られるように薄膜内での CNT 分散が向上した効果であると思われる。しかし、In-situ 重合法を用いた合成方法、つまり母材のウレタン結合が進む前に混入した CNTs の方が、その効果が大きいことがわかった[11]。

3. おわりに

以上のように、本記事ではこれまで中部大学小

川研究室で行ってきた CNTs のプラズマ処理の効果と、プラズマ処理をした CNTs が複合材に与える影響について記述してきた。CNTs という材料は大変優れた物性を有しており、非常に魅力的な材料である一方、その取り扱いが大変難しいため、その1つ1つが研究材料となる。今回の記事において、これまでの、全てではないものの、おおよそその CNTs のプラズマ処理に関する研究紹介ができ、本研究に少しでも興味を持っていただければ大変喜ばしいことであり、もし各成果についての詳細が気になる方については、この記事の最後にある参考文献を参照していただきたい。

今後はさらにより多くの NCO 基が修飾できるような条件であったり、異なる高分子材料を母材にしたときのプラズマ機能化された CNTs の効果についても調査していったりしていきたいと考えている。これまでの研究成果より CNTs をプラズマに曝すだけで、他の材料との親和性を向上させることができ、その上、微量に混入させるだけで、材料を劇的に変化できたりするような場合もあった。このような魅力的な材料を題材として、今後この研究に関して可能な限り続けていきたいと考えている。

最後に、本研究を進めていくにあたって、これまで多くの学生の協力があり、ここまで進めることができた。この研究は単純ながらも地道な作業が多く、辛抱強く続けてきてくれたことに対して、感謝の意を表したい。また、本研究成果について、結果の分析に対し、親身になりながら不断の協力をいただき、さらに様々な角度から助言をいただ

いた同僚の中村圭二教授にも感謝の意を表したい。

参考文献

- [1] S. Iijima; *Nature*, 354, (1991), 56.
- [2] B. Kim and W. M. Sigmund; *Langmuir*, 20, (2004), 8239.
- [3] V.T. Le, C.L. Ngo, Q.T. Le, T.T. Ngo, D.N. Nguyen and M.T. Vu; *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 4, (2013) 035017.
- [4] D. Ogawa, M. Kato, J. Mori and K. Nakamura. *Surf. Coat. Technol.*, 258, (2014), 605.
- [5] D. Ogawa, S. Morimune-Moriya, H. Fukuda and K. Nakamura, *Polym. Adv. Technol.*, 34 (2023), 3688.
- [6] D. Ogawa and K. Nakamura; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 55, (2016), 01AE22.
- [7] 日口洋一, 宮坂宣利, 中村賢市郎; *高分子論文集*, 49, (1992), 1.
- [8] D. Ogawa, K. Michiya, H. Uchida and K. Nakamura; *J. Vac. Sci. Technol. A*, 38, (2020), 023010.
- [9] D. Ogawa, K. Nishimura, H. Uchida and K. Nakamura; *J. Vac. Sci. Technol. A* 38, (2020), 053001.
- [10] D. Ogawa and K. Nakamura; *J. Vac. Sci. Technol. A*, 41, (2023), 063001.
- [11] D. Ogawa, S. Morimune-Moriya, K. Nakamura; *J. Vac. Sci. Technol. B*, 40, (2022), 022803.

第 23 回プラズマエレクトロニクス賞

プラズマプロセスのためのイオン-分子間反応衝突モデル DNT+DM

東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ(株)
伝宝 一樹, 加藤 大輝, 松隈 正明

はじめに

この度, 第 23 回プラズマエレクトロニクス(PE) 賞を賜りました. 大変な荣誉に, 著者一同, 幸甚に存じます. ご選考いただきました PE 審査員の皆様, 並びに, ご承認いただきました PE 幹事・会員の皆様に厚く御礼申し上げます. また, 元となるイオン-分子間衝突モデル(DNT[1]および DNT+[2])の開発に際し, 本稿著者の一人(以後 kd) を御指導いただきました東北大学流体科学研究所 南部 健一 名誉教授に深く感謝申し上げます.

本稿タイトルにある DNT+DM[3]に至るまでには, 図 1 に示すような長年に渡る開発の歴史があります. 詳細な理論背景はそれぞれの論文を参照いただくこととし, 本稿では, 関連論文[1, 2]の歴史を振り返り, また, エピソードを交えながら, 受賞対象論文「Extension of ion-neutral reactive collision model DNT+ to polar molecules based on average dipole orientation theory」[3]の経緯をご紹介します.

DNT の誕生

プラズマの粒子シミュレーション法, Particle-in-Cell, Monte Carlo Collision (PIC-MCC)法を学ぶため, 1994 年からの 4 年間, kd は社会人ドクターとして東北大学流体科学研究所の南部研究室に戻り, 電子衝突断面積セットが存在する CF_4 プラズマを研究テーマに選んだ.

当時, 希ガスプラズマ中の原子イオン-原子間衝突に対し Nanbu-Kitatani (NK)モデル[4]が既に開発されていた. この NK モデルでは, 誘導双極子モーメントに基づく Langevin-Hassé (LH)断面積をさらに遠方に拡張し(extended LH), LH 断面積内の等方散乱を伴う短距離衝突のみならず, その外で非等方散乱を伴う長距離の弾性衝突と電荷交換衝突をも考慮している. それにより, イオンのドリフト速度の測定結果を良く再現した. その後, イオンの拡散係数をも測定結果に一致するよう, Yonemura-Nanbu-Sato (YNS)モデル[5]とし

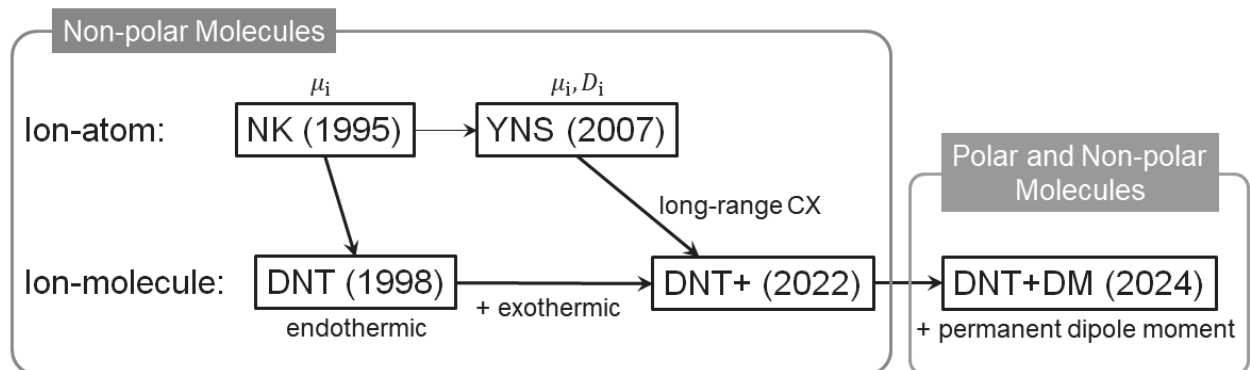


図 1 PIC-MCC 用イオン-分子間反応衝突モデル開発の歴史.

て改良された．この YNS モデルは，基板に入射する Ar^+ のエネルギー分布関数の計測値を再現[6]するほど高精度である．

研究テーマに選んだ CF_4 プラズマでは，更に多くのイオン-分子間反応を考慮する必要がある．しかし，イオン反応に関するデータを文献に見出すことは困難であった．博士課程入学の1年後，研究テーマとその進捗の中間報告会があり，古典量子論 Rice-Ramsperger-Kassel (RRK) 理論[7]を利用したイオン-分子間反応衝突モデルを(当時は切羽詰まって苦し紛れに)発表した．イオンと分子が衝突時に錯合体を形成し，その錯合体が単分子崩壊すると仮定(図 2)．単分子崩壊に伴う各反応のレート係数

$$k_{r,i} = \bar{\nu} \left(\frac{\varepsilon - \Delta E_i}{V} \right)^{s-1} \quad (1)$$

は RRK 理論で与えられるが，これを基に各反応への分岐率を確率

$$P_{r,i} = \frac{k_{r,i}}{\sum_{i=0}^I k_{r,i}} \quad (2)$$

として記述することが，このイオン-分子間反応モデルの核心である．ここに， ε は反応物の衝突エネルギー， $\Delta E (\geq 0)$ は反応物と生成物のエネルギー差， V は錯合体の基底状態からの全エネルギー， $\bar{\nu}$ と s は錯合体の振動の平均周波数とモード数，添字 $i (= 0, \dots, I)$ は $\varepsilon \geq \Delta E$ を満たす反応の番号を表す．

この吸熱反応モデルを CF_4 プラズマの PIC-MCC シミュレーション[1]に組み込み，無事，博士課程を修了．機関誌『応用物理』の表紙を飾った[8]．

上述のイオン-分子間反応モデルはヨーロッパや中国を中心に利用が進み，Zoran Lj. Petrović 先生により Denpoh-Nanbu theory (DNT) と命名いただいた[9]．学会でお会いする機会があり，命名の御礼を直接申し上げることができた．今では，短く便利になったこの略称を使わせていただいている．

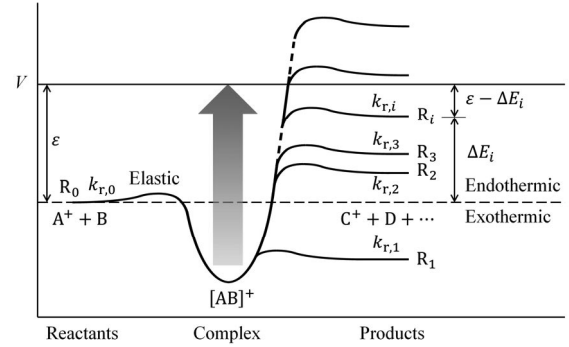


図 2 イオン A^+ と分子 B が形成する錯合体 $[\text{AB}]^+$ の単分子崩壊を介した反応経路．

DNT+への拡張

その後，コンピュータや graphics processing unit (GPU) を用いた PIC-MCC の高速化手法の発達に伴い，所謂，GPU-PIC の社内開発が 2019 年に開始した．それを契機に，希ガス以外の PIC-MCC シミュレーションにも対応すべく，DNT の更なる開発に着手した．長年放っておいた間に，DNT では考慮していなかった発熱反応や長距離電荷交換の必要性を感じていたためである．

発熱反応は，式(1)において負の $\Delta E (< 0)$ を定義することで解決(図 2)．非等方散乱を伴う長距離の電荷交換衝突に対しては，NK モデル同様，LH モデルを拡張した extended LH モデルを採用．また，電荷交換無次元衝突径数が YNS モデルに適合するよう，NK モデルの式中の係数を調整パラメータ化することで，希ガス以外の任意ガスにも対応した (generalized YNS モデル)．

この新モデル DNT+ は，例えば，計測に一致するような $\text{Ar}^+ \cdot \text{CF}_4$ の衝突断面積セットを生成すると共に， CF_3^+ イオンを生じる反応の詳細な過程 (解離を伴う短距離および長距離電荷交換) 等をも明らかにした．余談であるが，DNT+ の“+”は，発熱反応や長距離電荷交換への拡張を表している．

DNT+DM による極性分子への対応

DNT+は成功を収めたが、残念ながら、適用可能な分子は無極性分子に限られる。極性分子にも対応すべく、average dipole orientation (ADO)理論[10]の助けを借りた。この ADO 理論では、捕捉半径の断面積に対し LH 項に永久双極子モーメントの項が追加されている。NK モデルや DNT+で LH 断面積を拡張して用いているのと同様、ADO 理論を長距離にまで拡張して組み込んだ(図 3)。

この新たなモデル DNT+DM は極性・無極性分子の両方に対応し、計測結果[11-13]に一致する気相 $\text{H}_2\text{O}^+-\text{H}_2\text{O}$ 衝突に対する断面積セット(図 4)等を生成している。モデル名に付加された“DM”は dipole moment や開発者の Denpoh・Matsukuma を意味する。

以上で、DNT+DM は、これまで開発されてきたイオン-原子/分子間衝突モデルを統一し、また、全ての分子型に対応した(図 1)。

おわりに

率直に言って、DNT+DM が“完璧”に正しい断面積セットを与えるとは、開発者自身も思っていない。完璧に正しいイオン-分子間反応衝突断面積セットの整備には、断面積自体の測定や、また、スウォーム法等による修正・調整等が必要である。DNT+DM が生成する断面積は、それらの初期条件を与える他、計測前の検討にも有用であろう。

それでも、プロセスプラズマのシミュレーションに必要なイオン-分子間反応衝突断面積セットが絶望的に窮乏している現段階においては、DNT+DM が PIC-MCC シミュレーションのブレイクスルーであると断言できる。事実、これまで困難であった混合ガスプラズマの GPU-PIC シミュレーション[14]や、また、イオン衝撃による電離現象の捕捉[15]等々、応用が広がっている。さらに、近年、シース中で加速されたイオンとの運

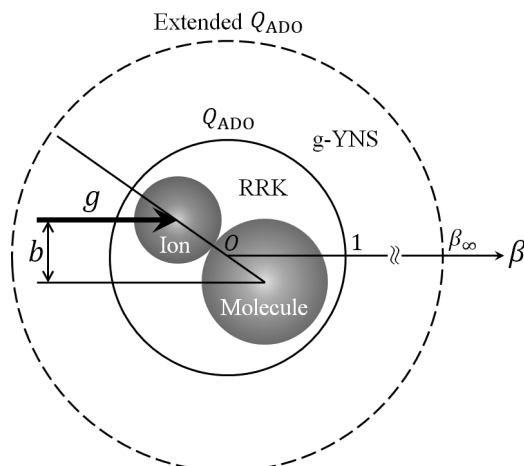


図 3 DNT+DM の理論体系。

動量交換や電荷交換衝突により生成された高速中性粒子の基板への入射角度分布が計測され[16]、プラズマプロセスに及ぼす高速中性粒子の影響に関する検討が再燃している。その高速中性粒子の生成メカニズム解明や、入射フラックス、エネルギー・角度分布等のシミュレーションにも DNT+DM は既に一役買っている。

DNT+DM が、今後のプラズマシミュレーションやプラズマプロセスの更なる発展に貢献できれば幸いである。また、イオン-分子間衝突モデル自体も発展を遂げ、「昔はこの程度だった」と、DNT+DM が古典的手法として紹介される未来が訪れることを切望する。次の世代に託します。

参考文献

- [1] K. Denpoh and K. Nanbu, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 1201 (1998).
- [2] K. Denpoh and K. Nanbu, J. Vac. Sci. Technol. A **40**, 063007 (2022).
- [3] K. Denpoh, T. Kato, and M. Matsukuma, J. Vac. Sci. Technol. A **42**, 053002 (2024).
- [4] K. Nanbu and Y. Kitatani, J. Phys. D **28**, 324 (1995).

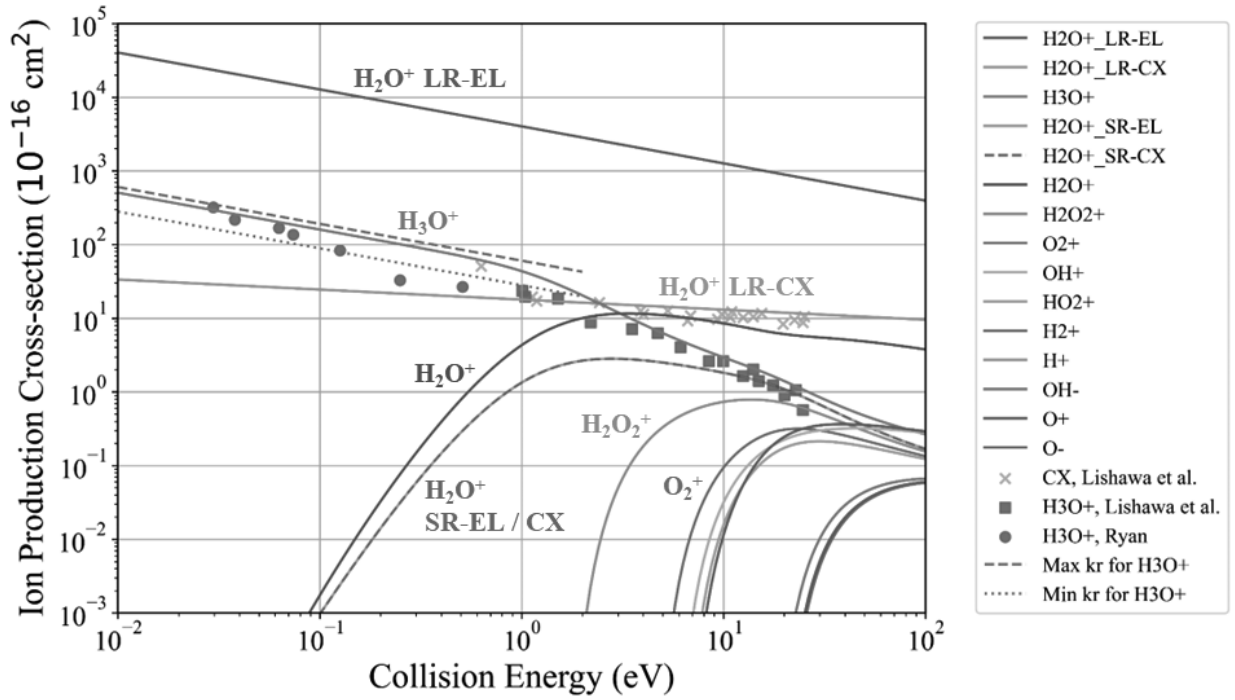


図4 DNT+DM で生成された気相 $\text{H}_2\text{O}^+\text{-H}_2\text{O}$ 衝突のイオン生成断面積(実線). シンボルは計測データ[11-13]. SR, LR, EL, CX はそれぞれ short-range, long-range, elastic, charge exchange を表す.

- [5] S. Yonemura, K. Nanbu, and Y. Sato, private communication.
- [6] K. Denpoh, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 080304 (2014).
- [7] J. I. Steinfield, J. S. Francisco, and W. L. Hase, “化学動力学 (佐藤伸 訳)”, (東京化学同人, 東京, 1995), pp. 334-337.
- [8] 応用物理, 第 68 巻, 第 5 号, 1999.
- [9] Z. Lj. Petrović, “Using *Quantemol* to make more complete initial sets for swarm data normalization of cross sections”, ESCAMPING, Glasgow, 2018.
- [10] T. Su and M. T. Bowers, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **12**, 347 (1973).
- [11] D. Nelson, M. Benhenni, M. Yousfi, and O. Eichwald, J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, 3247 (2001).
- [12] K. R. Ryan, J. Chem. Phys. **52**, 6009 (1970).
- [13] C. R. Lishawa, R. A. Dressler, J. A. Gardner, R. H. Salter, and E. Murad, J. Chem. Phys. **93**, 3196 (1990).
- [14] J. S. Kim, K. Denpoh, M. Anderson, and M. Matsukuma, Proc. 45th Int. Symp. Dry Process, 2024, P-34.
- [15] K. Denpoh, J. S. Kim, M. H. Anderson, and M. Matsukuma, Jpn. J. Appl. Phys. **64**, 04SP65 (2025).
- [16] K. Ichikawa, M. H. Chu, M. Moriyama, N. Nakahara, H. Suzuki, D. Iino, H. Fukumizu, K. Kurihara, and H. Toyoda, Appl. Phys. Express **14**, 126001 (2021).

F₂/Ar/H₂ ガス系を用いた SiO₂ 膜のクライオエッチングにおける 反応メカニズム解明

キオクシア株式会社 加藤有真, 片岡淳司, 飯野大輝, 福水裕之, 栗原一彰
山梨大学 齋藤僚, 佐藤哲也

はじめに

この度は、第 57 回（2024 年秋季）応用物理学会講演奨励賞という、大変名誉ある賞を授与いただき、共著者共々、心から光栄に存じます。ご推薦いただきましたプラズマエレクトロニクス分科会関係者の皆様には深く感謝申し上げます。本稿では、受賞対象となった研究内容についてご紹介させていただきます。

研究背景

近年、3 次元フラッシュメモリは IoT 社会を支える重要なデバイスとなっている。3 次元フラッシュメモリの製造には、SiO₂ 膜と SiN 膜の積層膜(ON 積層膜)を高アスペクト比のホール形状に加工する技術が必須となる。メモリデバイスの高容量化に伴って ON 積層膜の積層数が増加しており、加工するホールの深さやアスペクト比の増大による加工時間の増大と生産性の低下が問題となっている。

この問題を解決する手法として、基板を冷却しながら RIE(Reactive Ion Etching)を行うクライオエッチングが注目されている。木原らは、ON 膜のホール加工において、HF ガスを用いたクライオエッチングを用いた場合、従来のフルオロカーボン系ガスを用いた場合と比較して 10 μm のホール加工に必要な時間を 1/2 に短縮できることを報告している^[1]。また、従来の RIE プロセスで用

いられていた地球温暖化係数の高いフルオロカーボンガスやハイドロフルオロカーボンガスの使用量を大きく削減できるため、HF ガスを用いたクライオエッチングは生産性の向上だけでなく環境負荷の低減にも効果があると考えられる^[1]。HF ガスを用いた SiO₂ 膜のクライオエッチングに関する先行研究^[1, 2]では、室温から -70 °C までの温度範囲において、低温ほどエッチレート(ER)が増加することが報告されており、-70 °C 以下の低温ではさらなる ER の増加が期待される。しかし、-70 °C 以下の温度領域において ER や反応メカニズムを調査した報告はまだない。そこで本研究では、室温から -150 °C までの広範囲な低温領域における SiO₂ 膜の ER を調べるとともに、表面状態の変化を in-situ 観察により分析し、低温環境下における SiO₂ 膜の表面反応メカニズムを調査した。

実験方法

図 1 に本研究で使用した装置を示す。In-situ 分析機構を持つ真空チャンバー内にて ICP プラズマ源で F₂/Ar/H₂ の混合ガスプラズマを生成し、SiO₂ 膜に照射した。各ガスの流量は F₂ ガスが 1 sccm、Ar ガスが 9 sccm、H₂ ガスが 1 sccm であり、ガス導入時のチャンバー圧力は約 0.6 Pa とした。SiO₂ 膜エッチング時の温度は室温、-50 °C、-75 °C、-100 °C、-125 °C、-150 °C に温度制御した。放電管内のプラズマには RF (Radio

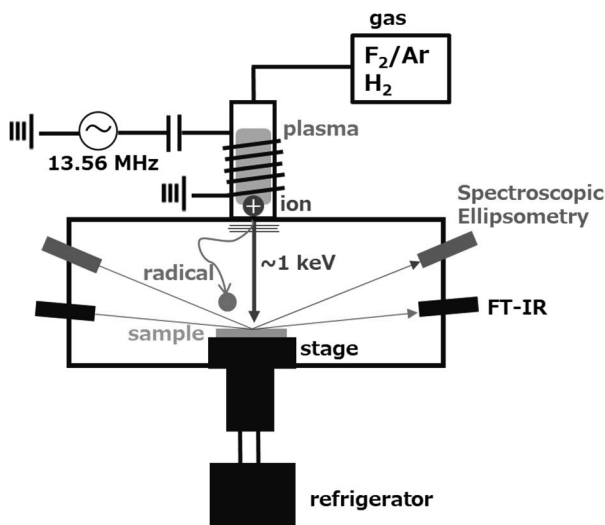


図 1. 実験装置の概略

Frequency) パワーを 200 W 印加した。プラズマ電位をプラズマ源下部の電極により制御し、およそ 1 keV の正イオンを SiO₂ 膜へ照射した。照射前後の SiO₂ の膜厚変化を分光エリプソメトリ、表面状態の変化を FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)により分析した。

結果と考察

図 2 に SiO₂ 膜の ER の温度依存性を示す。室温から -100 °C の温度範囲において、ER は低温ほど増加した。一方、-100 °C から -150 °C の温度範囲では、低温化するほど ER が低下し、特に -150 °C で ER が顕著に低下した。FT-IR 分析では、各温度でプラズマ照射した SiO₂ 膜上から、エッチング反応生成物である H₂O (3250 cm⁻¹, 3450 cm⁻¹) や SiF_x (x ≤ 4) (1000 cm⁻¹)^[4, 5]に加え、SiO₂ 膜上に共吸着した HF と H₂O の反応で生成する H₂F₃[•] (1110 cm⁻¹)^[2, 3] のピークが観測された。

図 3 に FT-IR で観測された H₂F₃[•] と SiF_x に由来するピークの吸光度の温度依存性を示す。低温ほど ER が増加した室温から -100 °C の温度範囲において、H₂F₃[•] のピークの吸光度は低温ほど増加した。また、HF と水素結合した H₂O に由来する

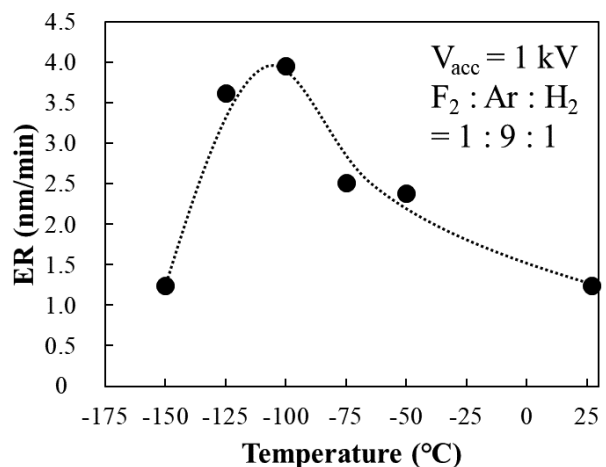


図 2. SiO₂ 膜のエッチレートの温度依存性

3250 cm⁻¹ の吸光度^[6]も同様の傾向を示したことから、低温ほど H₂O と HF の共吸着が増加することが確認された。したがって、室温から -100 °C の温度範囲では、低温化に伴い H₂O と HF の SiO₂ 膜表面への共吸着が増加したため SiO₂ 膜の ER が増加したと考えられる。

低温ほど ER が低下した -100 °C 以下の温度範囲において、H₂F₃[•] ピークや HF と水素結合した H₂O に由来する 3250 cm⁻¹ の吸光度は低温ほど減少した。また、H₂O 間の水素結合に由来する 3450

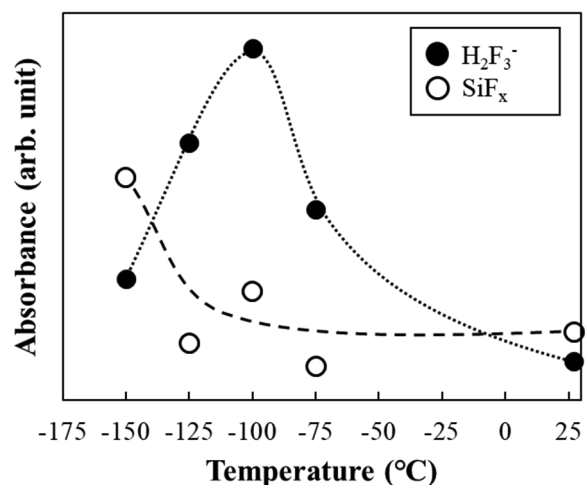


図 3. H₂F₃[•] と SiF_x ピークの吸光度の温度依存性

cm^{-1} の吸光度^[7]は低温ほど増加した。したがって、 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下では SiO_2 膜上の H_2O が H_2O として水素結合を形成したため、 HF との共吸着が減少したと推測される。さらに、 $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ では SiF_x ピークの吸光度が増加した。実験時のチャンバー圧力 0.6 Pa における SiF_4 の凝縮点は、蒸気圧曲線^[8]の外挿より $-168\text{ }^{\circ}\text{C}$ と算出されることから、基板が冷却されて SiF_4 の凝縮点に近づくにつれ反応生成物の SiF_x が脱離しにくくなり SiF_x ピークの吸光度が増加したと考えられる。以上の結果から、 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下の温度範囲では、 H_2O の結合状態が変化し HF との共吸着が抑制されたことに伴うエッチャントの減少に加えて、低温化により H_2O や SiF_x が SiO_2 膜表面から脱離しにくくなったため、ER が低下したと考えられる。

まとめ

本研究では、室温から $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ の広い低温範囲における SiO_2 膜の ER と表面状態の変化を in-situ 分析によって解析し、極低温下における表面反応メカニズムを調査した。これまでに報告されていた基板低温化に伴う SiO_2 膜の ER 増加に加え、ER が低下する温度領域が存在することやそのメカニズムが明らかになった。クライオエッチング

では、温度変化に伴う反応生成物の状態変化がエッチング挙動に大きな影響を与えることが明らかになり、クライオエッチングにおける温度制御の重要性が示された。

参考文献

- [1] Y. Kihara *et al.*, IEEE Symposium on VLSI Technology and Circuits, T3-2 (2023).
- [2] S. -N. Hsiao *et al.*, 44th International Symposium on Dry Process, E-1 (2023).
- [3] D. Hunt *et al.*, J. Chem. Phys., 87, 6819 (1987).
- [4] George Socrates, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, 3rd ed. (Wiley, Weinheim, 2001).
- [5] R. S. McDowell *et al.*, J. Chem. Phys., 77, 4337 (1982).
- [6] L. Andrews and G. L. Johnson, J. Chem. Phys., 79, 3670 (1983).
- [7] G. Strazzulla *et al.*, Europhys. Lett., 18 (6), 517 (1992).
- [8] J. R. Rumble, ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 100th ed. (CRC Press, Boca Raton, Florida, 2019).

国際会議報告

17th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Application for Nitrides and Nanomaterials / 18th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (ISPlasma2025/IC-PLANTS2025)

岐阜大学 上坂裕之

本会議は2025年3月3日（月）～7日（木）に中部大学（愛知県春日井市）で開催された。ISPlasma/IC-PLANTSとしては3年連続のオンライン開催であった。（文中敬称略）組織委員長・佐々木実（豊田工大）、実行委員長・小川大輔（中部大）、プログラム委員長・著者（岐阜大）、プログラム副委員長は、プラズマ分野・石川健治（名大）、ワイドバンドギャップ半導体分野・加藤正史（名工大）、ナノ分野・加藤俊顕（東北大）、バイオ分野・呉準席（大阪公大）であった。もはや過日のCOVID-19の影響は何もなく、本会議としては日常を取り戻したと言える。参加者を含め委員の方々、その他関係者には、ここに感謝の意を表する。

今回の会議をもってIsplasmaの開催は17回を数え、東海地域で推進する先進プラズマ科学分野ならびに窒化物半導体、ナノ材料、さらに最近ではプラズマのバイオ応用に関する最新の研究成果が発表され、参加者との間での分野を超えた幅広い議論が活発になされた。特に産業界への技術移転の仕組み作りなど、本会議でしか得られない情報交換の場は高く評価されている。

今回の会議の参加者は、世界18ヶ国から381名（内訳：国内 234名、国外 147名）を数え、全発表件数は284件であった。招待講演の件数が41件、一般口頭講演が88件、ポスターが155件であった。分野毎の発表件数の内訳は、プラズマ122件、バイ

オ50件、ワイドバンドギャップ半導体24件、ナノ47件であった。

3月3日には4つのチュートリアル講義が開催された。この主旨には、若手への基礎知識の供与に加えて、異分野の理解を深め、分野間融合による新たな価値創造の目的がある。プラズマ科学：ChinWook Chung 先生（Hanyang University, KOREA）からは“Electrical Probe Method for Processing Plasmas”、ワイドバンドギャップ半導体：藤岡洋先生（東大）からは“Sputtering Epitaxial Growth of Nitride Semiconductors”、ナノ材料：Shogo Mochizuki先生（IBM research, Albany, USA）からは“Stacked Gate-All-Around Nanosheet Process and Integration Technology for Transistor Scaling beyond FinFET”、バイオ：Kai Masur 先生（Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. (INP), GERMANY）からは“Plasma Medicine: From Cellular & Molecular Background to Clinical Studies and Standardization”というタイトルで講義を頂いた。

初日の3月5日に、組織委員長・佐々木実による開会挨拶で会議は幕を開けた。続くプレナリー講演では、山本尚先生（中部大）から“Revolution of Peptide Synthesis and Freedom from Serendipity Drug Discovery”というタイトルでペプチド創薬に関するご講演を頂いた。続いて

ISPLASMA PRIZE2024の受賞を記念して、David B. Graves 先生 (Princeton University, USA) より “How Does the Plasma Do It” というタイトルでプラズマプロセスの過去から現在に至る発展と、今後の展望についてご講演を頂いた。

さらに、ワイドバンドギャップ半導体分野の基調講演として、西谷智博先生 (Photo electron Soul Inc., Japan) から “Photoelectron Beams From GaN-Type Semiconductors bring Innovations In Semiconductor Manufacturing Process Metrology and Inspection” と題するご講演を頂いた。午後からは、4 つの口頭講演の会場にわかれて、プラズマ科学、ワイドバンドギャップ半導体、ナノ材料、バイオのそれぞれのセッションで、招待講演と一般講演による最新の話題に対して専門性の高い活発な議論が繰り広げられた。

二日目には、まず午前中にプラズマ科学、ナノ材料、バイオ応用のそれぞれのセッションで、招待講演と一般講演による最新の話題が提供された。次に、プラズマ科学分野の基調講演として、Mark J. Kushner先生 (University of Michigan, USA) から “Controlling Interfacial Processes at the Plasma Liquid Interface” と題するご講演を頂いた。続いて、Toby Jenkins先生 (University of Bath, UK) によるプラズマバイオ分野の基調講演 “A Cold Atmospheric Plasma Jet - Composite Hydrogel Dressing for Controlled Delivery of Drugs into Skin” が行われた。午後からは、3つの口頭講演の会場にわかれて、プラズマ科学、ナノ材料、プラズマバイオのそれぞれのセッションで、招待講演と一般講演による最新の話題が提供された。また、最後のポスター講演会場では活発な議論が行われた。またこの夜に中部大学アクティブプラザ最上階の食堂でバンケットが行われ、大変盛況であった。

3日目には、まず3つの口頭講演の会場にわかれて、プラズマ科学、ワイドバンドギャップ半導体、ナノ材料、のそれぞれのセッションで、招待講演と一般講演による最新の話題に対して専門性の高い活発な議論が繰り広げられた。続いて、2023年度のMasaru Hori Prizeの受賞者である加藤俊頭先生 (東北大) より “Cutting-Edge Synthesis of 1D and 2D Materials” と題する記念講演を頂戴した。午後には、Plasma Materials Science Hall of Fame Prize Award ceremonyが開催され、2024年の同賞受賞者であるRichard Van de Sanden先生 (Eindhoven University of Technology) と畠山力三先生 (東北大学名誉教授) から記念講演を頂戴した。続くトピカルセッションでは宇宙推進用のプラズマを話題とし、小泉宏之先生 (東大) より、 “Advancement of Plasma Propulsion Systems in Small Spacecraft - Water Propellant Hall-Effect Thruster” と題する招待講演を頂戴した。また ISPlasma Special Recognition Award 2025 Lectureとして、Jenq-Gong Duh先生 (National Tsing Hua University, Taiwan) より “Reminiscence of Life-Time Exploration of Surface Modification in Employment for Multifunctional Coating, Microelectronic Package and Energy Storage Materials via Plasma Technique” と題する記念講演を頂戴した。

最終日には、3分野の一般セッションに引き続いて、ナノ分野の基調講演としてMingwei Chen先生 (Southern University of Science and Technology, China) から “Dealloyed Nanoporous Metals: A New Class of Three-Dimensional Plasmonic Materials”、と題するご講演を頂戴した。本講演をもって学術プログラムは終了し、佐々木組織委員長による閉会式に移った。閉会式では、2025年のIsplasma PrizeをNicolas Grandjean先

生(École polytechnique fédérale de Lausanne, Switzerland)が受賞すること、Masaru Hori Prize を小林篤先生（東京理科大）が受賞されることが発表され、ビデオメッセージが上演された。また4件のBest Presentation Award 受賞者が発表された。また、The Best Poster Presentation Awards

には10件が選ばれた。

(<https://www.isplasma.jp/www2025/award.html>)

次回の ISPlasma2026/IC-PLATNS2026 は、名城大学において、2026 年 3 月 2 日から 3 月 6 日までの予定で開催される。

国際会議報告

45th International Symposium on Dry Process (DPS2024)

第 45 回ドライプロセスシンポジウム国際会議

室蘭工業大学 佐藤 孝紀
(DPS2024 実行委員長)

はじめに

本会議は毎年秋に開催されており、国内外のプラズマプロセスなどのドライプロセスに関連する分野を調査・研究されている方が一同に会する国際会議である。今回で 45 回目となる歴史ある会議であり、ここ数年は、国内外の大学などの研究機関および半導体関連の企業から 300 名程度の研究者が参加されている。また、今回は高性能半導体製造で注目されているラピダス社の工場が建設されている北海道千歳市での開催となったことも相まって多くの参加者があった。

会議は、北海道千歳市にある千歳市民文化センター（北ガス文化ホール）において、2024 年 11 月 14 日（木）・15 日（金）の 2 日間にわたって開催された。会場は北海道の空の玄関である新千歳国際空港から電車で約 7 分の JR 千歳駅から徒歩で 7 分程度の場所に位置し、国内および国外を問わずアクセスは大変良かった。

参加者は 360 名となり、その内訳は、日本 257

名、韓国 53 名、台湾 20 名、米国 11 名、中国 8 名、ベルギー 3 名、フランス 2 名、インドネシア 2 名、ドイツ 1 名、オランダ 1 名、ハンガリー 1 名となり、昨年度よりも海外からの参加者が約 30 名増加した。そのため、収容人数が 412 名のメイン会場でも窮屈さが感じられる程であった。また、ポスター会場には 308 m² の大会議室を使用した。こちらも大盛況となり、多少密な環境であった。

発表の概要

今回の会議では合計 99 件の発表があり、内訳は、受賞・招待講演などを含む特別講演が 7 件、一般口頭発表が 20 件、ポスター発表が 72 件であった。本会議での招待講演者は Ilgyo. G. Koo 氏（IMEC）、Rich Wise 氏（ラムリサーチ）、Kukhan Yoon 氏（サムソン電子）であった。また、基調講演では、ラピダス社長の小池淳義氏が 2 nm ロジック半導体製造への挑戦についてご講演



写真 1 メイン会場

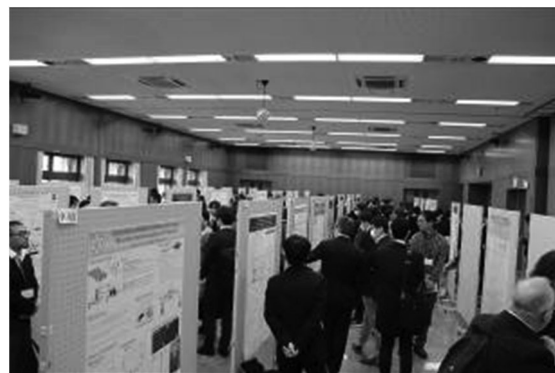


写真 2 ポスター会場

頂いた。いずれの講演においてもたいへん盛況であった。また、今回の会議でも質の高い一般口頭発表やポスター発表が多数ありこちらも会議を盛り上げた。

DPS 各賞の授与

会議の1日目の Opening remarks に引き続いて授賞式が行われた。DPS Nishizawa Award は、コロラド大学の Steven M. George 教授（原子レベルの表面反応の理解と応用への貢献）とソニーセミコンダクタソリューションズの辰巳哲也氏（フルオロカーボンプラズマによるドライエッチングのメカニズム解明への貢献）に授与された。また、DPS Achievement Award は、中部大学の中村圭二教授（反応性プラズマ中の電子密度計測の確立への貢献）と SONPO リスクマネジメント社の大岩徳久氏（半導体製造におけるエッチングプロセス開発における貢献）に授与された。さらに Best Presentation Award は東京エレクトロン宮城社の須田隆太郎氏他6名、DPS Paper Award はキオクシア社の阿部知央氏他9名に授与された。DPS 2023 Award for Young Researcher は、京都大学の郷矢崇浩氏と名古屋大学の川村隼也氏に贈られた。

DPS Career Assistant Board の設置

DPS2023 から始まった DPS Career Assistant Board（半導体企業に関心のある若手に対する求人情報掲示）を今回も設置した（写真3）。この企画は、会議として半導体企業における若手人材確保のサポートを目的とするとともに、大学などの研究機関から発表する学生や若手研究者のために会議への参加意欲を高めることも目的としている。今年度から新たに参加された2社を含め、半導体企業12団体から掲示があった。今後は大学などの研究機関からの求人の掲載や様々な企画を盛り

上げるような掲示を募るなど、より一層ドライブレースに関する分野の研究や企業活動の活性化の助けになることを期待している。

おわりに

DPS2023 から対面形式で Coffee break や懇親会も実施する「フル開催」の形が復活し、DPS2024 でも多くの方々のご出席を頂き、シンポジウムをお楽しみ頂いたことと思う。熱心な発表やそれに対する議論の賑わいを目の当たりにすることができ、現地実行委員長としてこの上ない喜びとやりがいを感じることができた。これは、本会議の組織委員、国際諮問委員、プログラム委員、現地実行委員をはじめ、関係された方々の多大なるご協力と多岐にわたるサポートによるものであり、ここで改めて感謝を申し上げる。

次回の DPS2025 は、愛媛県松山市の子規記念博物館で 2025 年 11 月 13 日（木）・14 日（金）の2日間にわたって開催予定であることが、Closing remarks のなかで DPS2025 実行委員長である愛媛大学・神野雅文教授からアナウンスされた。会場の子規記念博物館が日本三古湯の一つである道後温泉地区に位置することや、愛媛県の魅力的な観光資源も併せて示され、次回の DPS への参加意欲を刺激するものであった。DPS2025 の盛会を期待し、会議報告を終える。



写真3 DPS Career Assistant Board

2025 年 第 72 回応用物理学会春季学術講演会 チュートリアル講演開催報告

株式会社 日立製作所 松井 都

2025 年 3 月 14 日の春季応用物理学会において、(株)日立製作所 篠田和則先生により「原子層エッチングの基礎と開発事例」と題したチュートリアル講義が行われた。今回はハイブリッドでの開催で参加者数は 31 名であった。企業の開発事例を交えた講義であったことから、学生だけでなく、企業の方々にも多くご参加頂いた。

本講義では始めに、半導体デバイスの開発動向、及び、半導体製造におけるドライエッチングの原理について、歴史を交えて説明頂いた。その後、原子層エッチング(ALE: Atomic Layer Etching)の各手法について、原理と開発事例を講師のご経験を交えて、総括的に講義された。最後に、American Vacuum Society 主催の国際会議である ALE workshop の調査に基づいて、ALE の動向と今後の展望についてまとめられた。

1. 半導体デバイスの開発動向と ALE の必要性

ALE の分野は、半導体の最小加工寸法 10 nm 以下が目前となった 2014 年頃から、実用を目指した研究が加速してきた。ロジックデバイスでは Gate all around 構造等の三次元構造の導入と共に、メモリーデバイスでも、NAND や DRAM の三次元構造の導入と共に、原子層レベルで形状を制御した、材料選択的な横方向へのエッチング技術が不可欠となっている。材料も Si 系材料だけでなく、Work function metal、High-k 材料、Word line metal 等、多岐に渡っている。

2. 熱サイクル ALE

本手法は講師等のグループでも活発に研究開発されている手法であり、プラズマ等で生成した

ラジカル照射と加熱を繰り返すことによりエッチングする方法である。X 線光電子分光法等を用いたその場観察結果を用いて、反応メカニズムを説明頂いた。プラズマ照射時間に対する飽和性に関しては、まだ明らかとなっていないメカニズムがあるとのことで、さらに深い研究が期待される。

3. 熱 ALE

熱 ALE は揮発性の有機金属錯体を経由する手法として紹介され、難エッチング材料の金属酸化物や金属の等方加工法として研究されている。High-k 材料のエッチングを目指した研究として、エッチングの原理から詳しく説明頂いた。

4. ウェット ALE

酸化剤による酸化と酸化物溶解（除去）を行うエッチングであり、ウェットエッチングに関する基本的な原理も含めて説明頂いた。

5. ハロゲン化と Ar イオン照射による ALE

Cl₂ プラズマによる吸着ステップと Ar イオンによる脱離ステップを用いた事例で異方性 ALE の基本を説明頂いた。

6. フルオロカーボンアシスト法による ALE

フルオロカーボンプラズマによる吸着ステップと Ar イオンによる脱離ステップを用いた異方性 ALE のメカニズムと事例について説明頂いた。

半導体製造プロセスでは、三次元構造を原子レベルで制御して加工する必要性が高まっており、表面反応を原子レベルで理解して制御することが益々重要となっている。ALE は、産学共通で重要な研究開発分野であることから、本分野の更なる研究開発の進展に注目したい。

**2025 年第 72 回応用物理学会春季学術講演会
プラズマエレクトロニクス分科会主催シンポジウム
T14「プラズマ活性溶液とその応用」**

**名古屋大学 田中宏昌、スクリーンホールディングス 谷出敦、
名古屋大学 石川健治**

プラズマ照射した溶液（ここではプラズマ活性溶液と呼ぶ）の研究は、バイオや環境科学など様々な分野で応用・実用化が進んでいる。その一方で今後の更なる技術発展のため、液中放電の効率改善や活性種量増加、ターゲットとの反応制御等、解決すべき課題が多く残る。本シンポジウムでは、液中プラズマ放電、並びにプラズマ活性溶液に関する基礎技術や応用事例を紹介し、今後注力し解決すべき課題とその解決指針を明確化することを目的とした。

最初のセッションでは、大阪公立大学の白藤立先生に「高効率液体処理用プラズマ源の開発」というタイトルでご講演いただいた。プラズマ活性溶液研究の課題として、高効率で大量の液体を処理可能な技術が確立されていないことが挙げられるが、白藤先生らは、「マイクロプラズマコンタクター」と呼ばれる装置を開発され、メチレンブルー水溶液の脱色実験により評価された。また数値シミュレーションによりその実験結果の考察を行い、攪拌効果を考慮したモデルなどを提唱された。

次に栗田製作所の堀部博志先生に「液中プラズマ電源」というタイトルでご講演いただいた。栗田製作所はパワーエレクトロニクス製品、特に高圧高周波電源を設計製造販売しているメーカーで、液中プラズマ電源に関する製品紹介をしていただき、その応用例として金ナノ粒子の大量合成についてご紹介いただいた。

東北大学の宗岡均先生（旧東京大学新領域）には「フェムト秒レーザーによるプラズマ活性溶液の生成と無機微粒子改質プロセスへの応用」というタイトルでご講演いただいた。従来の放電プラズマとは異なり、高強度フェムト秒レーザーパルスで材料分散溶媒中に集光照射する方法を用いてプラズマ活性溶液を作製するアプローチをとっており、また、六方晶窒化ホウ素 (hBN) などの無機材料をターゲットとした研究をご紹介いただいた。

東京科学大学の竹内希先生には、「気液界面プラズマを用いた水処理技術の開発」というタイトルでご講演いただいた。水中有機物の分解における課題をご紹介いただき、竹内先生らが開発を進められているプラズマ・オゾン併用方式が紹介された。また、最終的な有機物分解効率の向上を目指して、過酸化水素を高効率に生成する方法についてご紹介いただいた。

岐阜薬科大学原宏和先生には、「プラズマ活性溶液によるがん治療研究」というタイトルでご講演いただいた。プラズマ照射した細胞培養液（プラズマ活性培養液、Plasma-activated medium, PAM）によるがん細胞の細胞死の分子機構についてご紹介いただいた。細胞内の亜鉛シグナリングの役割や糖やアミノ酸の代謝経路に与える影響についてご紹介いただき、更に培養液中のメチオニンへのプラズマ照射の影響などについてご紹介いただいた。

名城大学伊藤昌文先生には、「ラジカル活性化アミノ酸溶液の開発とその応用」というタイトルでご講演いただいた。酸素ラジカルを照射したトリプトファン溶液中の大腸菌に対する殺菌効果についてご紹介いただき、トリプトファンラジカルが生成されることや、トリプトファンへの酸素ラジカル照射による反応生成物についてご紹介いただき、更に酸素ラジカル照射により細胞内の解糖系に関する酵素活性に影響を与えることをご紹介いただいた。

名古屋大学近藤隆先生には、「低温プラズマ誘発アミノ酸ラジカルに関するスピン捕捉法による検討」というタイトルでご講演いただいた。低温プラズマによるフリーラジカル生成について、アミノ酸類の水溶液を対象にスピン捕捉法により比較検討した結果についてご紹介いただいた。放射線線量計としてアラニン線量計が知られているが、同様にアラニン由来の脱アミノ基ラジカルは低温プラズマおよび放射線の効果を比較する際の有用

な指標となることが提唱された。

以上、まとめると最初2件の招待講演によりプラズマ装置の観点からプラズマ活性溶液に関するご講演いただき、次の2件はプラズマ活性溶液の非バイオ応用に関するご講演をいただき、最後の3件はプラズマ活性溶液のバイオ応用に関するご講演をいただいた。プラズマ活性溶液に関する研究を様々な角度から拝聴する良い機会となった。

謝辞

ご多忙の中、ご講演をいただいた講師の方々、会場ならびにオンラインで聴講いただいた参加者の方々にこの場をお借りし感謝申し上げます。また、本シンポジウム企画をご支援いただきました谷出敦先生(SCREEN)、石川健治先生(名古屋大学)にも感謝申し上げます。また、準備の段階からご助言いただいたプラズマエレクトロニクス分科会幹事の先生方に感謝申し上げます。

2025 年第 72 回応用物理学会春季学術講演会 プラズマエレクトロニクス分科内招待講演

名古屋大学 石川 健治

第 72 回応用物理学会春季学術講演会（2025 年 3 月 14 日～17 日，東京理科大学野田キャンパスとオンライン）の 2 日目の午前中に分科内招待講演が開催された。今回は，キオクシアの栗原一彰氏をお招きして，「高アスペクト比ホールエッチング研究：昔から今（Review of last 30 years of research on high-aspect-ratio hole etching）」の講演題目で，ご講演をいただいた。

ご講演では，大まかに 1. 高アスペクト比，2. その場観察，3. ホール内での各種パラメータの挙動観察事例の紹介，4. 活性種制御による超高選択エッチング事例紹介についてお話しいただいた。

■イントロダクション：“高アスペクト比”

まず初めに，学術論文誌に刊行された論文の中で「高アスペクト比」と「エッチング」をキーワードに検索した結果から 1990 年代初頭を転機に文献数が急激に増加した。歴史上象徴的であったのは 1994 年に開催された第 16 回ドライプロセスシンポジウムで「高アスペクト比ホールにおけるイオンエネルギー分布計測」，翌年「超高アスペクト比ホール底での $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 選択エッチング特性」と題する講演を行った事である。ドライプロセスのテーマが，「成膜」から「エッチング」へと次第に移り変わる時期に同じく，加工時にアスペクト比に依存する影響が見出されてきた。この対象には，反応性エッチング（RIE と略）に寸法影響が見られる事象として RIE-lag と呼ぶ[1,2]。例えば，Si のエッチングでは，マスクの間口に対してアスペクト比（AR）10 から 20 となる深い溝

の加工ではエッチングのレートが 6 割程度にまで下がってしまい[1]，シリコン酸化膜（ SiO_2 ）ではアスペクト比が 6 になるとエッチングがストップするといった報告もなされた[2]。

半導体デバイスの微細化に伴い，技術ドライバーとしてのプラズマプロセスの研究が盛んであり，その過程には，プラズマ装置のパラメータを操作して，ウェハ上の微細構造の加工形状や材料組成を観察することで，その間の関係の理解が求められた。そのため，（バルク）プラズマを診断し，ウェハ表面の（形状）観察を実施して，そのプロセスの中で，どのような反応が起きているのか？を問う必要性が増す結果となる背景であった。

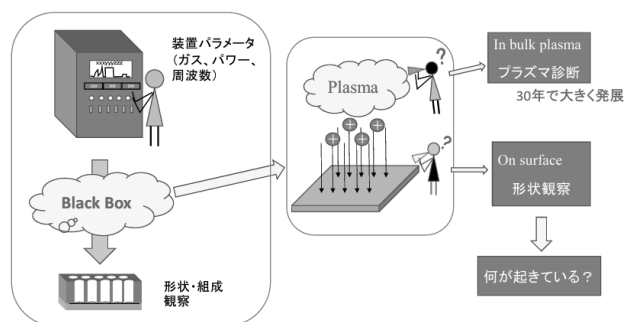


図1 プラズマ表面の研究(栗原氏の厚意により)

■“その場観察”を通して

栗原氏の着眼点は，そのような高 AR ホールの中で，何が起きているのだろうか？という問いに答えることであった。ウェハの表面の観察だけでは，微細孔内の事象を理解することが不十分であった。そのため，その場（In-situ）観察を実施する目論見を当時立てた理由であるそうだ。

2000 年代の当時から高 AR ホール加工の課題

として、RIE-lag の原因として、微細孔内の底面ではイオンフラックスの減少、ラジカルの減少、チャージングによるイオン軌道の変化による到達エネルギーの減少、マスクからのスパッタ、側壁のスパッタ、反応生成脱離物の再付着などが、モデル化されて検討されていた。このことから栗原氏の研究の目的には、1. イオンのエネルギー、フラックス、入射角度分布、2. 高速中性粒子の入射角度分布、フラックス、3. ラジカルの組成とフラックス、4. チャージングの電位、電荷量といったパラメータをその場観測すること、と宣べられた。

■ホール内でのイオン挙動

エッチング装置では、高周波電源をブロッキングコンデンサーを介して接続する電極をカソードと呼び、そこにウェハが設置される。このカソードに高周波電場を印加し、負の自己バイアスの発生による正イオンの表面照射、そのイオンが基板表面相互作用を生じる。ここではパターン内の表面との相互作用が観察の対象である。

カソードにあたる電極の中央部に小さな穴（オリフィス、AR は1）を設け、その下にも真空容器を設けて運動エネルギーフィルター付きの質量分析装置を配置した[3]。（図2） $c\text{-C}_4\text{F}_8$ プラズマ、5mTorr (0.67 Pa)の自己バイアスが-125Vのカソードに入射する CF^+ 、 CF_2^+ 、 CF_3^+ 、 C_2F_4^+ のイオンエネルギー分布関数の測定結果を示した。この中で一番質量が小さい CF^+ で 40eV 程度に鞍点分布し、イオンの質量の平方根に逆比例してエネルギー分裂幅が狭まる結果を得た[3]。

次に、オリフィスを有するカソード前面にキャピラリープレート（CP）を貼りつけて測定した結果、AR に対して指数関数的に検出イオン電流値が減少した[3]。当時、CP を用いて仮想的な高 AR ホールを模擬した実験が各所で一斉に行われていたことは興味深い。[4]。この実験は、そのような

背景の中で行われたものである。

カソードに入射するイオンのエネルギー計測実験においてはカソードの高周波電位に影響されるため、接地電位基準の計測系では対応できない。そのため、カソードの中に計測システムを設けることが開発されていった [5]。なお、最初にカソード内でイオン測定を行ったのは平行平板型の装置ではなく同心円柱構造型になるが、1988 年に発表されている [6]。

次に、酸素プラズマからの O_2^+ を計測し、AR に対するイオン電流は、 CF^+ に比較して低下が少なかった。そのため、フルオロカーボンプラズマでは、側壁表面に電気絶縁性のポリマー膜が堆積することでチャージングが発生し、イオンの軌道に影響していると推測された。そこで、栗原氏は AR が 20 のホール内に導電性の Cu をコーティングして計測し直したところ、チャージングが緩和され、イオン電流が増加した[3]。ポリマー膜の導電率が変わる計測結果が、その後示されており[7]、そのチャージングへの影響は大きいことが報告されている。イオンのホールへの入射角度はバルクプラズマ中のイオン温度およびシース中における中性粒子との散乱の影響を受ける。ホール入射後は側壁チャージングなどによる電界による影響も受けると考えられる。ごく最近では、名古屋大学の豊田浩孝研究室との共同でイオン入射角度分布の測定を精力的に実施している最中である[8]。

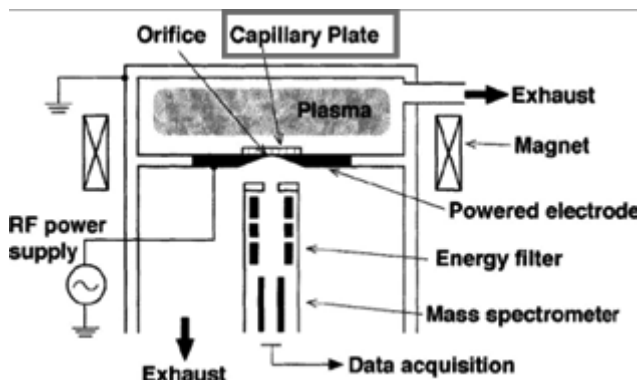


図2 測定概略(参照：PSST 5 121 (1996) IOP)

■孔底でのチャージング

チャージング量は、絶縁物に AR が 3~7 をもつホールを形成し、ホールのない平板との間で、表面の浮遊電位差の計測から見積もることができる [9]。最近では AR40 の CP を使用した計測結果から、シースや CP などの容量を考慮した静電モデルを立てて電束密度の連立方程式を解くことから面電荷密度を算出し、チャージアップ量を見積もっている [10]。

■活性種のホール内挙動

この程ホール内の活性種の堆積挙動についても調査している。櫓構造をもった AlN の短冊片を Si ウエハー上に設置して仮想ホールを形成した実験を行っている。[11] C_4F_8 や C_6F_6 , C_7HF_7 のそれぞれのガスでプラズマを生成し、先ほどの閉空間内の Si 表面に堆積するポリマーの堆積分布を X 線光電子分光法により調べた [11]。AR 換算 40 の位置では C_4F_8 プラズマで堆積物が観測されるのに対し、 C_6F_6 プラズマでは堆積していない結果となった[11]。この傾向は、F リッチなプラズマであれば、高い AR にまで堆積しており、C リッチな場合には低い AR で堆積が顕著となり、加えて芳香環をもつ原料では F に係わらず C リッチ同様の傾向を示し、これは芳香環同士の $\pi-\pi$ 結合間相互作用が強くなるためと推測されている。実際の高 AR ホールのパターンサンプルでも C_6F_6 プラズマでは、孔の閉塞 (clogging) 現象が見られるにもかかわらず、この閉塞が C_7HF_7 プラズマでは見られず、水素の添加効果がカーボンのマスク保護に働くため、閉塞が防がれたと説明した。実プロセスでは、 C_3HF_5 と C_7HF_7 の混合プラズマが酸化膜と窒化膜の積層 (ON) 膜のエッチングでも効果を奏し、良好な結果を得ていると述べた。

以上をまとめ、研究の目的で掲げた多くのパラメータは計測することができており、その結果からわかることは、高 AR ホール構造は、プラズマプロセスの多くのパラメータのフィルタリングする機構をもち、その働きによってエッチング反応が影響を大きく受けることを指摘した。直接的な観察が重要であることは言うまでもなく、今後ますます高 AR ホールの加工には発展が求められ、そのためにも、計測精度の向上に情報量の蓄積、更にシミュレーションの活用必要性を説いた。

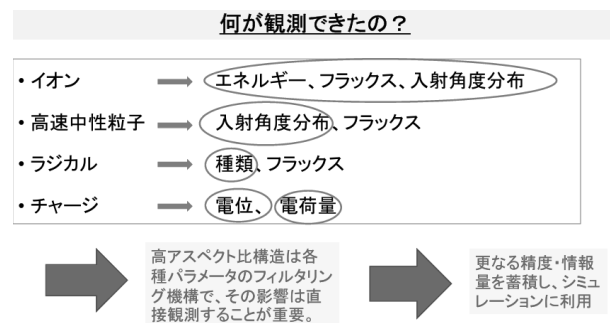


図3 まとめ (栗原氏の厚意により)

最後に、ご講演頂きました栗原一彰氏、ご参集いただきました聴講者の皆様、本講演の開催にあたり準備いただきましたプラズマエレクトロニクス分科会幹事の方々には厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] D. Chin et al.: J. Electrochem. Soc. 132, (1985), 1705.
- [2] H. Hayashi et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 35, (1996) 2488.
- [3] K. Kurihara et al.: Plasma Sources Sci. Technol. 5 (1996) 121.
- [4] T. Ono et al.: Jpn. J. Appl. Phys. (1994) L1717; K. Kubota et al.: Proc. DPS (1994), p. 209.
- [5] N. Mizutani et al.: Rev. Sci. Instrum. 69 (1998) 1918.
- [6] A. D. Kuypers et al.: J. Appl. Phys. 64 (1988) 1894.
- [7] T. Shimmura et al.: J. Vac. Sci. Technol. B 22 (2004) 533.
- [8] K. Ichikawa et al.: Appl. Phys. Express 14 (2021) 126001.; S. Kawamura et al.: Proc. DPS (2024).
- [9] K. Kurihara et al.: Proc. 3rd ICRP (1997) II-3.
- [10] M. Moriyama et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 60 (2021) 016001.
- [11] N. Hiwase et al.: Appl. Phys. Express 15 (2022) 106002.; K. Kataoka, et al.: Proc. SPP (2025) 29p-8

国内会議報告

第 45 回プラズマ新領域研究会 プラズマ・微粒子間相互作用ゆらぎのフロンティア

九州大学 古閑一憲

第 45 回プラズマ新領域研究会「プラズマ・微粒子間相互作用ゆらぎのフロンティア」は 2025 年 1 月 16 日から 17 日までオ核融合科学研究所で開催した。基本的に対面での会議としたが、オンライン聴講も可としたハイブリッド形式で実施した。

微粒子とプラズマの相互作用の根底にある物理や化学を理解する上で重要となる相互作用場の乱れは、微粒子の形成から構造形成、輸送、堆積まであらゆる過程に対して影響を与える。微粒子とプラズマの相互作用は、例えば、磁場閉じ込めプラズマにおける微粒子の発生と輸送堆積や、産業用プラズマにおける機能性ナノ粒子の作製、半導体デバイスプロセスなどで非常に重要なテーマとなる。それぞれの分野において、相互作用場のゆらぎやその乱れを理解する試みが行われているが、これらの知見を持ち寄ることで、各現象の理解の深化や共通学理の発見につながると考えられる。プラズマ中の電場・イオン・中性ガスのふるまい解析は、磁場閉じ込めプラズマのみならず、産業用プラズマにおいても重要かつ基礎的なテーマである。例えば、半導体デバイスプロセスにおいても、高いアスペクト比（深さと幅の比）を持つ穴へのイオンエネルギーの角度分布制御が重要であり、イオンエネルギーの角度分布を決定する電場やイオンフラックスのゆらぎの高感度かつ局所的

な評価法の開発は喫緊の課題であり、半導体産業などへのインパクトを持つ。本研究会では、「磁場閉じ込めプラズマや産業用プラズマにおける、微粒子とプラズマの相互作用場の安定性と乱れに共通する学理は何か」を学術的問いとして、種々のプラズマにおける国内外の関連研究者が研究成果を発表・議論した。

16 日にプレナリ講演 2 件、招待講演 5 件、ポスター 5 件、17 日にプレナリ講演 1 件、招待講演 3 件の講演をいただいた。プレナリ講演では、大阪大学岡本様による、InP コロイドナノ粒子による緑色発光に関する研究成果について、核融合研増崎先生による、核融合プラズマへの微粒子導入に関する最新の結果、2 日目のプレナリ講演では、京都大学草田先生から、高エントロピーナノ材料による触媒効果に関する研究など、幅広い話題について活発な議論が行われた。コロナ禍により中断していた学生によるポスター講演についても、今回復活をし、学生への発表機会と育成について再始動し、活発な意見の交換が行われた。今回は、プラズマ分野からの発表のみならず、対象をナノ粒子、微粒子やナノ構造にまで対象を広げ、プラズマ分野へのフィードバックが期待できるバラエティーに富んだ研究会となった。

第7回原子層プロセスワークショップ

大阪大学

唐橋一浩

第7回原子層プロセスワークショップを 2024 年 7 月 12 日（金）13:00～17:45、東京大学生産技術研究所（駒場リサーチキャンパス内）コンベンションホールにおいて開催いたしました。

原子層堆積 (ALD) に原子層エッチング (ALE) を加えた原子レベルの加工法としての原子層プロセス (ALP) の研究には、半導体の微細化、三次元化等の進展にともない多くの関心が寄せられている。本ワークショップは、大学・国立研究機関、半導体デバイスおよび半導体製造装置メーカーだけでなく、ガス・材料等の関連する民間企業の幅広い研究者・技術者によって ALP 技術の問題意識を共有することにより、同技術のさらなる技術革新を推進することを目的として企画され、主催：JST ASPIRE 先端国際共同研究事業「最先端原子層プロセス国際共同研究ネットワークの構築」共催：表面真空学会原子層プロセス研究部会で行われた。本ワークショップ開催の趣旨説明の後、以下の講演が行われた。

1 浜口 智志（大阪大学）

「数値シミュレーションによる原子層プロセス表面反応解析」

2 佐藤 清彦（日立ハイテク）

「EUV 時代以降のデポ・エッチを融合した原子レベルの加工技術」

3 深沢 正永（産業技術総合研究所）

「産総研・先端半導体研究センターにおける先端

プロセス開発」

4 堤 隆嘉（ソニーセミコンダクタ）

「ALD 代替に向けたダメージレス ALE プロセス」

5 柳田 剛（東京大学）

「狭窄空間内への金属酸化物ナノ構造形成と原子層堆積法」

6 宇都宮 徹（京都大学）

「二次元材料を用いたシリコンのアシストエッチング」

7 HSIAO Shih nan（名古屋大）

「クライオジェニックプラズマによる絶縁膜への高速エッチング及び ALE プロセス」

参加者は発表者を含め 103 名であり、その内訳はデバイスメーカー、半導体装置メーカー、ガス材料メーカー、装置関連部品メーカーおよび大学関連にわたり、偏ることなく幅広い分野の方々に参加していただき大変盛況であった。今回は次世代半導体デバイスの微細構造加工プロセスにおける ALP の役割に関して活発な議論が行われた。

現在、ALD と ALE を組み合わせることで新たな加工技術として応用分野が広がりつつある。本ワークショップのように多様な分野の研究者がともに議論する場が原子層レベルの微細加工の技術革新を推進すると期待される。今後とも、最新の研究から実際の装置およびプロセス開発の現場での問題点に関してまでを紹介する場として開催していきたい。

国内会議報告

2024 年度プラズマエレクトロニクス講習会開催報告

株式会社 日立製作所 松井 都

第 35 回プラズマエレクトロニクス講習会が 2024 年 11 月 29 日に東京の「グランパークカンファレンス」にて開催されました。第 31 回から第 33 回まではオンライン、前回の第 34 回はオンサイトとオンラインのハイブリッド会議で開催されましたが、今回は久しぶりにオンサイトのみで開催されました。本講習会は、「プラズマプロセスの基礎と先端応用技術」と題し、主に産業応用で必要とされるプラズマプロセスの基礎と応用技術について、初学者から先端の研究開発者まで幅広い方々のご要望に応えるべく、基礎的な部分から先端技術への応用までを、各分野にて第一線でご活躍の先生方よりご講義頂きました。

今回の講義内容は以下の 5 件です。講師の先生方には、ご多忙の中、丁寧な資料作りと素晴らしい講義を提供して下さい、幹事一同、心より感謝申し上げます。

『半導体プラズマプロセスの基礎』

名古屋大学 関根 誠 先生

『電氣的・光学的プラズマ計測技術の基礎と応用』

京都大学 占部 継一郎 先生

『熱プラズマプロセスの基礎と応用』

九州大学 渡邊 隆行 先生

『先端エッチングプロセスにおける原子層レベル形状制御技術』

東京エレクトロン宮城 西塚 哲也 先生

『機械学習を活用したプラズマプロセスの解析と制御』

九州大学 鎌滝 晋礼 先生

参加者数は、講師 5 名と受講者 83 名でした。久しぶりに現地のみでの開催であったため、参加者数に関して不安要因もありましたが、結果的に多くの方にご参加頂き盛況に開催できましたことをご協力頂いた方々に感謝申し上げます。参加者の内訳は、企業からが 76%、大学や国研からが 12%、学生が 12%であり、各企業の若手を中心とした学習の場として活用されているケースが多い様です。アンケート結果については、満足度を 5 点満点で評価すると開催時期に関しては 4.31、参加の有意義度は 4.59、分かり易さは 4.28、基礎と応用の分量バランスは 4.09 と全ての項目で高評価を得ました。参加の有意義度に関する点数が極めて高かった点については、講師の先生方のご講演内容が素晴らしかった為と考えております。また、参加者の業務内容に近いテーマに興味を抱きやすい傾向がある一方で、他分野への見識を深めることも本講習会の意義と考えます。学生を始め、多くの方々に有益な講習会となるよう、講義内容については引き続き議論していきます。

最後に開催準備に多大なる貢献をして下さった分科会幹事の天野智貴氏（パナソニックホールディングス）、大下辰郎氏（東京エレクトロン宮城）、片岡淳司氏（キオクシア）、財前義史氏（ソニーセミコンダクタソリューションズ）、佐々木渉太先生（東北大学）、塩田有波氏（三菱電機）、谷出敦氏（SCREEN ホールディングス）、檜森慎司氏（東京エレクトロン宮城）、平松亮氏（ウェスタンデジタル）、新田魁洲氏（産業技術総合研究所）、岩井貴弘氏（日立製作所）の皆様にご感謝申し上げます。

行事案内

2025 年第 86 回応用物理学会秋季学術講演会 プラズマエレクトロニクス分科会企画

名古屋大学 石川 健治

■はじめに

2025 年 9 月 7 日（日）～10 日（水）に名古屋市名城大学天白キャンパス（最寄り駅：名古屋市営地下鉄「塩釜口」駅）とオンラインのハイブリッドで第 86 回応用物理学会秋季学術講演会が開催されます。本稿では、プラズマエレクトロニクス分科会企画の概要とスケジュールを紹介いたします。脱稿時点で未定の部分も含まれるため、詳細につきましては応用物理学会の HP でご確認をお願いいたします。

■（第 2 日）分科内招待講演

今回の PE 分科会企画の分科内招待講演は九州大学の白谷正治先生をお招きしてご講演をしていただく予定です。

皆様には是非ともご参加頂きますよう、お願い申し上げます。

ご講演者：白谷正治（九州大学）

講演題目：プラズマエレクトロニクス研究の革新

本講演での内容について、「プラズマエレクトロニクス研究の革新に必要な要素を議論する。それらは、研究テーマ設定、データ取得、データ活用などの革新である。これらを革新統合した新時代の研究法への移行が強く望まれる。」と、ご講演の概要についてご紹介いただいております。

■（第 2 日）海外招待講演

Dr Naing Thet (University of Bath, UK)

As prof. Sanghoo Park (KAIST, Korea)

韓国 KAIST の Sanghoo Park 先生を招いて大気

圧プラズマの気相と液中の活性酸素窒素種の計測に関して、ご講演をしていただく予定です。

イギリスのバース大学の Naing Thet 博士を招いて新しい応用の一つであるプラズマ活性ハイドロゲルに関して、計測の基礎研究と医療応用研究に関して、ご講演をしていただく予定です。

■（第 2 日）プラズマエレクトロニクス賞受賞式

講演会 2 日目には、第 23 回プラズマエレクトロニクス賞の授賞式を予定しています。別の日に入る予定で、受賞者による記念講演も開催します。

・講演題目：プロセスプラズマのためのイオン-分子間反応衝突モデル (Ion-neutral Reactive Collision Model for Processing Plasmas)

・受賞記念講演者：〇伝宝一樹，加藤大輝，松隈正明（東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ(株)）(Kazuki Denpoh, Taiki Kato, Masaaki Matsukuma (Tokyo Electron Technology Solutions Ltd.))

・（第 2 日）分科会企画シンポジウム

学会 2 日目に、分科会企画シンポジウム「プラズマ触媒反応が拓く革新的物質変換技術」を開催いたします。

メタネーション、アンモニア合成、非平衡物質の合成など、原料から熱力学的に不安定な方向に物質変換するプロセスや、活性化エネルギーの大きい反応は、その反応を推し進めるために多量の熱エネルギーを必要とし、触媒反応を利用することが一般的である。昨今話題となるプラズマ触媒をはじめ、非熱的なアプローチの活用は、このエネ

ルギー消費を抑制し、低炭素で持続可能な物質変換を実現する上で不可欠な技術として注目されている。この先進的な物質変換技術は、その有望な手段の一つに違いない。本シンポジウムでは、電場・プラズマ・触媒・電極反応などを融合した物質変換の全体像を俯瞰するとともに、メカニズムや応用例に関するご講演を通じて、今後の課題や展望について議論したい。是非とも奮ってご参加いただきたい。

日程：9月8日（月）13:30～18:00（予定）

会場：未定

講演者

- ・ 福原 長寿^{ちようじ}（静岡大学）
- ・ 金 賢夏^{きん ひよん は}（産総研）
- ・ 高草木 達^{たかくさき さとる}（北海道大学）
- ・ 比護 拓馬（早稲田大学）
- ・ 佐々木 浩一（北海道大学）
- ・ 金 大永^{きむ でよん}（東京科学大学）
- ・ 都甲 将^{とこう すすむ}（大阪大学）

・（初日）分科会企画シンポジウム（2）

9月7日（日）9:00-18:30（予定）学会初日に、最近恒例となっています分科会企画シンポジウム「原子層プロセス（ALP: Atomic Layer Process）の解析技術と応用技術（2）」を開催いたします。

微細化や三次元化が進む半導体製造プロセスにおいて、ALDやALEなどの原子層プロセス（ALP）は益々重要性を増しています。その反応メカニズムや速度論等の基礎は、応用分野を超えた共通性があります。このようなプロセスサイエンスとALPの最先端技術動向を議論し、選択成長（ASD: Area Selective Deposition）等の革新的なプロセス設計を検討する場を提供したいと考えています。材料・デバイス・プロセス関連の幅広い分野の研究者・技術者の方々の参加を期待しており、一般講演も募集しています。

【招待講演者】

- ・ Hyeon-tag Jeon (Hanyang Univ., Korea)
“20 years history of Korea ALD Workshop”
- ・ 高島 準也（ジェー・エー・ウーラム・ジャパン（株））
- ・ 富田 勇人（LayTec AG）

- ・ 豊田 紀章（兵庫県立大）
- ・ 京兼 広和（東京エレクトロンテクノロジーソリューションズ株式会社）

■ 講演奨励賞授業記念講演

第58回（2025年春季）応用物理学会講演奨励賞選出を予定しており、記念講演を取り持ちます。

■ English Session

今回もプラズマエレクトロニクス分野を横断するトピックスで「Plasma Electronics English Session」と題したEnglish Sessionを予定しています。海外招待講演の講師も来日する予定でありますし、春の講演会では、このセッションの登壇者数が下がっていることもあり、次回秋の講演会では、留学生の方に限らず、日本人学生の方も是非とも奮って参加頂ければと思います。

■ 懇親会 その他

上記案内いたしました行事の他に9月8日（月）夕刻には恒例となっていますPE分科会懇親会も企画される予定です。また、オンラインにて9月13日（土）（調整中）に大分類意見交換会とPE分科会のインフォーマルミーティングを合同で開催する予定でいます。他にも会期中には、別稿にもありますように、9月7日（日）予定で“**プラズマ若手チャプター**”の会合が開催されますので多くの参加を募っております。詳細は担当幹事から改めて案内があると思いますので、是非、スケジュールに加えておいて下さい。不明な点がございましたら、お気軽にお問合せください。

謝辞：応物講演会大分類8代表 小野亮先生には、この場を借りて感謝申し上げます。

連絡先：石川 健治（名古屋大学）
ishikawa.kenji@nagoya-u.jp

行事案内

第 19 回プラズマエレクトロニクス インキュベーションホール

名古屋大学 石川健治, 成蹊大学 村上朝之

応用物理学会プラズマエレクトロニクス (PE) 分科会が主催するサマースクール (名称: インキュベーションホール) を本年度も開講いたします。この行事は、プラズマの応用や研究を始めたばかりの方 (学生・若手研究者・社会人技術者) を対象としており、一流の講師陣を招き、プラズマエレクトロニクスへの理解を深めて頂くための短期集中型の講習会です。参加者のアクセスも考え、昨年度から都心のオアシス、緑広がり都会の喧騒を忘れてリラックスできる場所で開催されています。教授の方々には学生に、部課員をもつ管理職の方々には部下に、予定を調整して出席するようお願いしてください。旅費・参加費などの工面が必要な場合は運営までご連絡ください。ご相談させていただきます。

このインキュベーションホールでは、プラズマ生成・制御、大気圧プラズマ応用、プラズマエッチングなどの、幅広い分野に関する専門講座を開講します。講述内容は、初学者が基礎学理をしっかりと理解したうえで、当該分野における最新科学の話題にも触れられるように構成されており、海外経験、産学連携経験などの豊富な講師陣からは、留学・在外研究経験、産学連携のエピソードなどを適時交えた講義を頂き、受講生のプラズマプロセス研究への興味を喚起します。

また、新しい研究分野を切り拓かれてきた講師を招き、当該分野の最新動向や指導者に必要とされる資質について学ぶ機会を提供する特別講座を行いますので、学生の皆様を初め若手研究者および技術者の皆様お誘い合わせのうえ、奮ってご参加申込をいただけますようお願いしております。

記

【会期】2025 年 8 月 28 日 (木) ~ 8 月 30 日 (土)

【会場】国立オリンピック記念青少年総合センター
〒151-0052 東京都渋谷区代々木神園町 3-1

【交通】JR 中央線 新宿駅乗り換え、小田急線 参宮橋駅下車 徒歩約 7 分

【参加費】(宿泊費、食費、テキスト代、懇親会費等を含む。消費税込み。)(予定)

[1] PE 分科会正会員

一般 40,000 円 大学院生・学生 14,000 円

[2] 応物学会会員 (ただし PE 分科会に所属なし)

一般 43,000 円 大学院生・学生 17,000 円

[3] 協賛学協会会員および PE 分科会準会員

一般 50,000 円 大学院生・学生 22,000 円

[4] その他

一般 60,000 円 大学院生・学生 27,000 円

* 1 応物学会賛助会員および PE 分科会賛助会員
所属の方はそれぞれの個人会員扱いとします。

* 2 応物学会企業若手会員は大学院生・学生と同じ扱いとします

* 3 本分科会会員 (年会費 3,000 円) に同時入会頂くと、会員価格で参加できます。さらに会員には、年 2 回の会報、PE 分科会主催の講習会への会員料金での参加など会員だけの特典があります。応物学会及び PE 分科会への入会手続きについては、応物学会公式ウェブサイト (<https://www.jsap.or.jp/>) より行って下さい。

【協賛学協会 (予定)】プラズマ・核融合学会、電気学会、日本表面真空学会、静電気学会、表面技術協会、IEEE-NPS05

【講義内容（暫定）】

- ・白藤 立 先生（大阪公立大）
特別講義
- ・富田 健太郎 先生（北海道大）
プラズマ計測
- ・戸村 幕樹 先生（東京エレクトロン宮城（株））
プラズマエッチング
- ・奥村 賢直 先生（九州大）
プラズマ種子科学
- ・田中 康規 先生（金沢大）
大気圧プラズマ応用
- ・清水 哲司 先生（産総研）
英語講座

【ポスターセッション】

参加者間の交流が深まるよう、ポスターセッションを中心とする談話会を行います。なお、優秀なポスター発表者には表彰を行います。発表内容は参加者自身のバックグラウンドに関連したもの（プラズマに関係しないものも歓迎）、例えば、

- ・学生の場合：現在の研究テーマにまつわるもの、学部での卒業研究など（４年生の場合これから行う研究など）
- ・社会人の場合：仕事にまつわるもの、企業・自社製品のPR、入社前の大学での研究など

であれば、内容・分量は一切問いません。幅 0.9 m × 高さ 1 m 程度のボードが用意されますので、あらかじめポスターのご準備をお願いします。本ポスターセッションは全員の方の発表を原則としますが、発表に支障がある場合は事前参加登録時にその旨をご記入下さい。

【その他】懇親会、レクレーションを予定しています。本企画 HP に当日の詳細スケジュールを記載しておりますので参考にして下さい。

【参加申込】 本企画ホームページにある参加フォームからお申込みおよび参加費振り込みをお願いいたします。ポスター内容を示すキーワードを 3 つ程度記入いただきます。一旦支払われた参加費は、原則として返金いたしません。

【定員】 50 名（予定）

【参加申込方法】 下記のウェブページに参加フォームを設置しておりますので、ご覧ください。

【参加申込締切】 7 月 11 日（金）

【参加費支払期間】 参加申込後～8 月 8 日（月）

【問合せ先】 村上 朝之

〒180-8633 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1
成蹊大学 理工学部 電気電子専攻

TEL : 0422-37-3723

e-mail: tomo-murakami@st.seikei.ac.jp

【担当幹事】

校長：石川 健治（名古屋大）

幹事：村上 朝之（成蹊大）

大島 多美子（長崎大）

田中 文章（石川高専）

檜森 慎司（東京エレクトロン宮城（株））

布村 正太（産総研）

柳生 義人（九州大）

東 直樹（北海道大）

【ウェブページ】

http://annex.jsap.or.jp/plasma/PE_files/PE_SS_2025



昨年実施された第 18 回プラズマインキュベーションホール参加者の集合写真

行事案内

第 46 回ドライプロセス国際シンポジウム 46th International Symposium on Dry Process (DPS2025)

(株)日立製作所
愛媛大学
東京エレクトロン宮城(株)

栗原 優 (プログラム委員長)
神野 雅文 (実行委員長)
本田 昌伸 (組織委員長)

本年のドライプロセス国際シンポジウム (DPS2025) は、2025 年 11 月 13 日 (木) から 14 日 (金) にかけて、愛媛県松山市の子規記念博物館にて開催されます。子規記念館は近隣の道後温泉観光地まで徒歩 5 分の立地であり、最寄りの道後温泉駅までは松山空港からリムジンバスにて 35 分でアクセスできます。後に述べます様に、著名な方々の講演も多数予定しております。つきましては、皆様の最新の研究成果を是非ご投稿頂きたい、お願い申し上げます。会議後には JJAP 特集号の発刊も予定しております。

ドライプロセスシンポジウムはプラズマエッチング、CVD など半導体製造プロセスと非常に深い関わりを持っていますが、ドライ(気相)に関連した物理現象は全て議論の対象と言える程、非常にオープンな国際学会です。参加者は例年 300 人を超えており、また産学官のバランスが取れていることも特徴の一つと言えるでしょう。

最近のトピックスとしては、原子スケールのプロセス設計を実現するために、Atomic Layer Etching (ALE) と Area-Selective Deposition (ASD)に関するプロセスの報告が多くなれています。昨年は特に ALE と ASD を融合した高精度なプロセス手法について、従来手法とは異なりインキュベーションタイムを活用した新アプローチが提案され、深く議論されました。先端ロジックデバイスやメモリデバイスの 3 次元化に沿った、高アスペクト比対応プロセスについても、低温プ

ロセスにおける表面反応分析やビーム実験の成果を反映したモデル構築など、エッチングプロセスの理解を深める報告が多くなされています。また RF 電極に入射するイオンの角度分布に対してエネルギー分解能を考慮したプラズマ計測手法など新しい切り口の報告がなされています。加えて、大気圧プラズマ技術や表面改質へのプラズマ応用、バイオや医療、環境保全分野への応用など、急速に発展するドライプロセスにかかわるすべての分野につきまして、幅広く投稿を募集しております。本年も注目テーマとして 3 つの Arranged Session を設定しました。1 つ目はデバイスの 3 次元化に向けた「Understanding the mechanisms for future high-aspect-ratio etching technology」、2 つ目は原子層プロセスに対応した「Atomic layer processes (ALE/ALD/ASD) for ultimate control of surface reaction」、3 つ目は世界的に関心を集める先端後工程に着目した「Dry process technology for 3D-IC and advanced packaging」です。各セッションにおきまして、当該分野で著しい成果を挙げられている研究者をお招きし、ご講演頂く予定です。

本シンポジウムは、ドライプロセス分野の世界最先端の研究に触れる機会であるとともに、業界、世代を越えたネットワークが形成できる場でもあります。関連した研究内容の多い PE 分科会会員の皆様の、積極的な論文投稿とご参加を心よりお待ちしております。

【会期】

2025 年 11 月 13 日 (木) - 14 日 (金)

【会場】

松山市立 子規記念博物館

【テーマ】

ドライプロセスおよびその関連技術

【トピックス】

ホームページをご参照ください

【西澤アワード】

(西澤アワードはドライプロセスの進展に多大な貢献を頂いた研究者に贈られる賞です)

・ Demetre J. Economou

(University of Houston)

・ Masaru Izawa

(Hitachi High-tech Corporation)

【アレンジセッション】

AS1. Understanding the mechanisms for future high-aspect-ratio etching technology

◆ 招待講演者

Kye H. Baek (Micron Technology, Inc.)

Sung-Il Cho (Samsung Electronics Co., Ltd.)

AS2. Atomic layer processes (ALE/ALD/ASD) for ultimate control of surface reaction

◆ 招待講演者

Vincent M. Donnelly (University of Houston)

Christophe Vallee (University at Albany)

AS3. Dry process technology for 3D-IC and advanced packaging

◆ 招待講演者

Jeongsoo Kim (imec)

Chulhyun Lim (Samsung Electronics Co., Ltd.)

【投稿受付】

開始: 2025 年 5 月 7 日 (水)

締切: 2025 年 7 月 14 日 (月)

【オンライン参加申し込み】

早期参加登録締切日: 2025 年 9 月 30 日 (火)

参加登録締切日: 2025 年 10 月 24 日 (金)

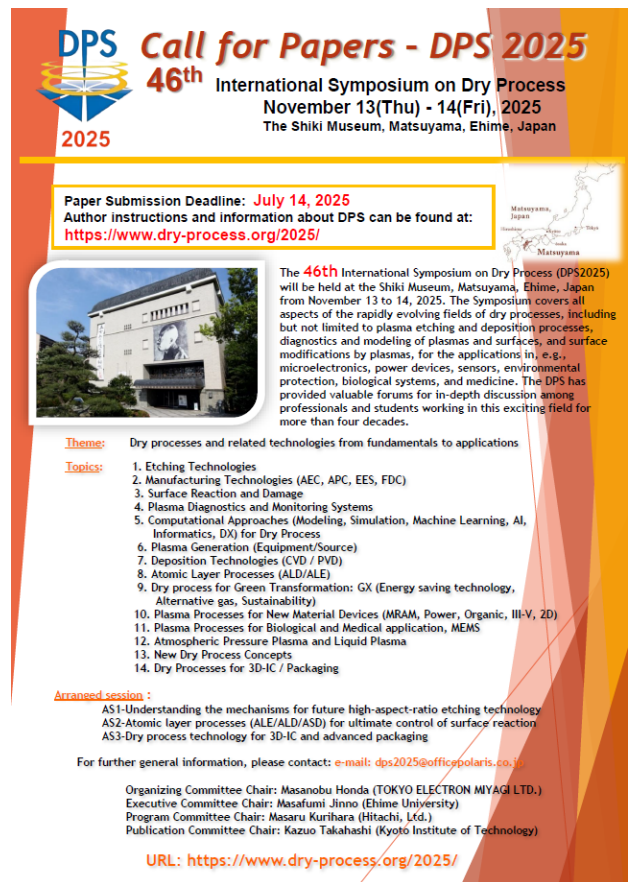
* 当日の受付も可能です。早期参加登録の場合、参加費の割引があります。また、協賛学会会員につきましても割引があります。

【会議ホームページ・連絡先】

<http://www.dry-process.org/2025/>

事務局: [dps2025\[at\]officepolaris.co.jp](mailto:dps2025[at]officepolaris.co.jp)

※最新の情報は上記ホームページをご覧ください



DPS Call for Papers - DPS 2025
46th International Symposium on Dry Process
November 13(Thu) - 14(Fri), 2025
The Shiki Museum, Matsuyama, Ehime, Japan

Paper Submission Deadline: July 14, 2025
Author instructions and information about DPS can be found at:
<https://www.dry-process.org/2025/>

The **46th International Symposium on Dry Process (DPS2025)** will be held at the Shiki Museum, Matsuyama, Ehime, Japan from November 13 to 14, 2025. The Symposium covers all aspects of the rapidly evolving fields of dry processes, including but not limited to plasma etching and deposition processes, diagnostics and modeling of plasmas and surfaces, and surface modifications by plasmas, for the applications in, e.g., microelectronics, power devices, sensors, environmental protection, biological systems, and medicine. The DPS has provided valuable forums for in-depth discussion among professionals and students working in this exciting field for more than four decades.

Theme: Dry processes and related technologies from fundamentals to applications

Topics:

1. Etching Technologies
2. Manufacturing Technologies (AEC, APC, EES, FDC)
3. Surface Reaction and Damage
4. Plasma Diagnostics and Monitoring Systems
5. Computational Approaches (Modeling, Simulation, Machine Learning, AI, Informatics, DX) for Dry Process
6. Plasma Generation (Equipment/Source)
7. Deposition Technologies (CVD / PVD)
8. Atomic Layer Processes (ALD/ALE)
9. Dry process for Green Transformation: GX (Energy saving technology, Alternative gas, Sustainability)
10. Plasma Processes for New Material Devices (MRAM, Power, Organic, III-V, 2D)
11. Plasma Processes for Biological and Medical application, MEMS
12. Atmospheric Pressure Plasma and Liquid Plasma
13. New Dry Process Concepts
14. Dry Processes for 3D-IC / Packaging

Arranged session :

- AS1-Understanding the mechanisms for future high-aspect-ratio etching technology
- AS2-Atomic layer processes (ALE/ALD/ASD) for ultimate control of surface reaction
- AS3-Dry process technology for 3D-IC and advanced packaging

For further general information, please contact: e-mail: dps2025@officepolaris.co.jp

Organizing Committee Chair: Masanobu Honda (TOKYO ELECTRON MIYAGI LTD.)
Executive Committee Chair: Masafumi Jinno (Ehime University)
Program Committee Chair: Masaru Kuribara (Hitachi, Ltd.)
Publication Committee Chair: Kazuo Takahashi (Kyoto Institute of Technology)

URL: <https://www.dry-process.org/2025/>

2025 年度(令和 7 年度)プラズマエレクトロニクス分科会幹事名簿

	氏名	所属	住所・電話	メールアドレス
幹事長	古閑 一憲	九州大学	〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡744 TEL : 092-802-3734	koga@ed.kyushu-u.ac.jp
副幹事長	石川 健治	名古屋大学	〒464-8601 愛知県名古屋市千種区不老町 NIC4 階 TEL : 052-788-6077	ishikawa@plasma.engg.nagoya-u.ac.jp
副幹事長	竹内 希	東京科学大学	〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1-S3-4 TEL : 03-5734-2566	takeuchi@ee.e.titech.ac.jp
副幹事長	松井 都	株式会社日立製作所	〒185-8601 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280 TEL : 080-8709-9778	miyako.matsui.sh@hitachi.com
幹事 任期 2026 年 3 月	岩井 貴弘	株式会社日立ハイテク	〒185-8601 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280 TEL : 042-323-1111	takahiro.iwai.qw@hitachi.com
"	内田 儀一郎	名城大学 理工学部 電気電子工学科	〒468-8502 名古屋市天白区塩釜口 1 丁目 501 TEL : 052-838-2579	uchidagi@meijo-u.ac.jp
"	呉 準席	大阪公立大学 大学院工学研究科 電子物理系専攻	〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1 TEL : 072-274-6191	jsoh@omu.ac.jp
"	檜森 慎司	東京エレクトロン宮城株式会社	〒981-3629 宮城県黒川郡大和町テクノヒルズ 1 番 TEL : 022-346-3225	shinji.himori@tel.com
"	大島 多美子	長崎大学 大学院総合生産科学研究科 共生システム科学コース 電気・機械システム分野	〒852-8521 長崎市文教町1-14 TEL : 095-819-2538	ohshima@nagasaki-u.ac.jp
"	片岡 淳司	キオクシア株式会社	〒221-0022 神奈川県横浜市神奈川区守屋町 3 丁目 13-1 4F TEL : 045-394-7260	junji.kataoka@kioxia.com
"	田中 文章	石川工業高等専門学校 電気工学科	〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡744 TEL : 092-802-2755	f_tanaka@ishikawa-nc.ac.jp
"	田中 学	九州大学 工学院研究院 化学工学部門	〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744 TEL : 092-802-2755	mtanaka@chem-eng.kyushu-u.ac.jp
"	堤 隆嘉	名古屋大学 低温プラズマ科学研究センター	〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町 1B 電子情報館北棟 223 号室 TEL : 052-788-6230	tsutsumi@plasma.engg.nagoya-u.ac.jp
"	長澤 寛規	広島大学 大学院先進理工系科学研究科	〒739-8527 広島県東広島市鏡山 1 丁目 4-1 工学部 A4 棟 222 TEL : 082-424-7719	nagasawa@hiroshima-u.ac.jp
"	新田 魁洲	産業技術総合研究所 先進パワーエレクトロニクス研究センタ ー	〒563-8577 大阪府池田市緑丘 1-8-31 TEL : 050-3522-7130	kaishu.nitta@aist.go.jp
"	村上 朝之	成蹊大学 理工学部 理工学科	〒180-8633 東京都武蔵野市吉祥寺北町3-3-1 TEL : 422-37-3723	tomo- murakami@st.seikei.ac.jp
"	財前 義史	ソニーセミコンダクタソリューションズ	〒243-0014 神奈川県厚木市旭町 4-14-1 TEL : 080-9038-9592	Yoshifumi.Zaizen@sony.com

幹事 任期 2027 年 3 月	尾上 和之	三菱電機株式会社	〒664-8641 兵庫県伊丹市端原4丁目1番地 TEL : 072-780-7401	Onoe.Kazuyuki@dr.Mitsubishi Electric.co.jp
"	金 大永	東京科学大学 工学院機械系	〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1-16-4 TEL : 03-5734-3847	kim.d.as@m.titech.ac.jp
"	栗田 弘史	豊橋技術科学大学	〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1 TEL : 0532-44-6914	kurita@chem.tut.ac.jp
"	榊田 創	名城大学	〒468-8502 名古屋市天白区塩釜口 1-501 研究実験棟Ⅲ 204 TEL : 052-838-2308	sakakita@meijo-u.ac.jp
"	佐藤 樹	サンディスク	〒512-8550 三重県四日市市山之一色町800番地 TEL : 059-330-1402	tatsuki.sato@sandisk.com
"	眞銅 雅子	大阪工業大学	〒535-8585 大阪府大阪市旭区大宮 5-16-1 TEL : 06-6180-4027	masako.shindo@oit.ac.jp
"	高橋 克幸	岩手大学	〒020-8551 岩手県盛岡市上田4-3-5 TEL : 019-621-6460	ktaka@iwate-u.ac.jp
"	布村 正太	産業総合技術研究所 先進プラズマグループ	〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 2 TEL : 050-3521-1848	s.nunomura@aist.go.jp
"	針谷 達	岐阜大学	〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸 1-1 TEL : 058-293-3332	harigai.toru.y2@f.gifu- u.ac.jp
"	東 直樹	北海道大学 大学院工学研究院	〒060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目 TEL : 011-706-7885	higashi@eng.hokudai.ac.jp
"	柳生 義人	九州大学 大学院総合理工学研究院	〒816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1 TEL : 092-583-7650	yagyu.yoshihito.215@m.kyushu- u.ac.jp
"	山田 大将	長野工業高等専門学校	〒381-8550 長野県長野市徳間716 TEL : 026-295-7069	h.yamada@nagano-nct.ac.jp

2025 年度(令和 7 年度)分科会幹事役割分担

役割分担	留任		新任	
幹事長	古閑 一憲	九州大学		
副幹事長	石川 健治	名古屋大学		
	松井 都	日立製作所		
	竹内 希	東京科学大学		
1. 庶務・分科会ミーティング	堤 隆嘉	名古屋大学	針谷 達	岐阜大学
2. 春秋講演会シンポジウム シンポジウム・海外招待講演 分科内招待講演 チュートリアル講義	石川 健治	名古屋大学		
	松井 都	日立製作所		
	竹内 希	東京科学大学		
	長澤 寛規	広島大学	榊田 創	名城大学
	新田 魁洲	産業技術総合研究所	佐藤 樹	ウェスタンデジタル
	呉 準席	大阪公立大学	栗田 弘史	豊橋技術科学大学
3. プラズマプロセッシング研究会	竹内 希	東京科学大学		
	松井 都	日立製作所		
	呉 準席	大阪公立大学	金 大永	東京科学大学
	田中 学	九州大学	栗田 弘史	豊橋技術科学大学
	村上 朝之	成蹊大学	榊田 創	名城大学
	内田 儀一郎	名城大学	眞銅 雅子	大阪工業大学
4. 光源物性とその応用研究会				
5. プラズマ新領域研究会	竹内 希	東京科学大学		
	長澤 寛規	広島大学	布村 正太	産業総合技術研究所
	田中 文章	石川工業高等専門学校	柳生 義人	九州大学
	田中 学	九州大学	東 直樹	北海道大学
6. インキュベーションホール	石川 健治	名古屋大学		
	田中 文章	石川工業高等専門学校	布村 正太	産業総合技術研究所
	大下 辰郎	東京エレクトロン宮城	柳生 義人	九州大学
	大島 多美子	長崎大学	東 直樹	北海道大学
	村上 朝之	成蹊大学		
7. プラズマエレクトロニクス講習会	松井 都	日立製作所		
	新田 魁洲	産業技術総合研究所	山田 大将	長野工業高等専門学校
	片岡 淳司	キオクシア	高橋 克幸	岩手大学
	財前 義史	ソニーセミコンダクタソリューションズ	佐藤 樹	ウェスタンデジタル
	檜森 慎司	東京エレクトロン宮城	尾上 和之	三菱電機
	岩井 貴弘	日立ハイテク	榊田 創	名城大学
8. 会誌編集・書記	田中 学	九州大学	山田 大将	長野工業高等専門学校
	財前 義史	ソニーセミコンダクタソリューションズ	高橋 克幸	岩手大学
9. ホームページ	堤 隆嘉	名古屋大学	針谷 達	岐阜大学
10. 会計	大島 多美子	長崎大学	柳生 義人	九州大学
11. プラズマエレクトロニクス賞			古閑 一憲	九州大学
12. アカデミックロードマップ (戦略企画室)			古閑 一憲	九州大学
			石川 健治	名古屋大学
			松井 都	日立製作所
			(白藤 立)	九州大学
13. PE 懇親会	岩井 貴弘	日立ハイテク	浅井 宏祐	三菱電機
	内田 儀一郎	名城大学	金 大永	東京科学大学
ICRP 委員 (オブザーバー)	朽久保 文嘉	東京都市大		
	金子 俊郎	東北大学		

2025 年度（令和 7 年度）分科会関連の各種世話人・委員

1. 応用物理学会講演会プログラム編集委員

8	大分類代表	小野 亮	(東京大学)
8.1	プラズマ生成・診断	占部 継一郎	(京都大学)
8.2	プラズマ成膜・エッチング	篠田 和典 荻野 明久	(日立ハイテク) (静岡大学)
8.3	プラズマナノテクノロジー	小川 大輔	(中部大)
8.4	プラズマライフサイエンス	橋爪 博司	(名古屋大学)
8.5	プラズマ現象・新応用・融合分野	呉 準席 稲垣 慶修	(大阪公立大学) (北海道大学)
8.6	Plasma Electronics English Session	林 信哉	(九州大学)
8.7	プラズマエレクトロニクス分科内招待講演	石川 健治	(名古屋大学)
8.8	PE 賞受賞記念講演	石川 健治	(名古屋大学)

2. 応用物理学会理事

栗原 一彰 (キオクシア)

3. フェロー

応用物理学会フェロー名簿

<https://www.jsap.or.jp/jsap-fellow/fellow-members>

をご参照下さい。

このほか、応用物理学会の代議員、本部委員会などにおきましても、多くの分科会会員の方にご活躍頂いておりますが、誤った掲載でご迷惑をおかけしてしまうリスクを考慮して、掲載を取りやめております。

活動報告

プラズマエレクトロニクス分科会幹事会は、2025 年 3 月 15 日(土)の大分類 8 意見交換会終了後に、東京理科大学野田キャンパス K102 会場において、インフォーマルミーティングとして実施された。

1. 春季および秋季学術講演会における分科会の企画について

石川副幹事長(名大)から説明がなされた。

・分科内招待講演

白谷正治先生(九大)、Dr. Naing Thet(英国、バース大)、
(韓国、Assistant Prof. Sanghoo Park KAIST)

・シンポジウム

「(仮) プラズマ触媒反応」候補者とテーマリスト
が提案され承認された。

2. プラズマ新領域研究会開催報告

竹内副幹事長(東京科学大)から、第44
回(9月27日開催済)、及び第45回(1月
16、17日開催済)の報告があった。

3. プラズマエレクトロニクス講習会報告

松井副幹事長(日立)からPE講演会の開催報告
があった。講習参加者の8割以上が40歳未満であ
り、意図したターゲットが参加していた

4. SPP-42 研究会開催報告

竹内副幹事長(東京科学大)からSPP-44の開催
報告があった。栗原様(キオクシア)より、SPP 著
作権譲渡は分科会会報と同じ扱いにしてもらえ
ると良いという意見があった。

5. 第 23 回 PE 賞選考について

古閑幹事長(九大)から第23回プラズマエレク
トロニクス賞が伝宝様他(東京エレクトロン)に決
定と選考結果について報告があった。

6. 2024 年度会計報告

古閑幹事長(九大)から、会計報告がなされた。
決算報告の収支通り。

繰越金が増えないように、会員の方へのサービス
拡充案を計画していると説明があった。

7. 2025 年度分科会幹事について

古閑幹事長(九大)から、4月の新旧合同幹事会
を対面で企画する予定なのでご参加依頼があっ
た。役割分担は近日中に連絡予定。

8. 会報について

財前幹事(ソニー)から会報 No.82 の目次案につい
て説明があった。

9. その他

古閑幹事長(九大)からDPS2025の応用物理学
会プラズマエレクトロニクス分科会への共催開
催について提案され承認された。

10. 第 19 回インキュベーションホール

石川副幹事長(名大)からインキュベーションホ
ールの開催日程は8月28日～30日国立オリ
ンピック記念青少年総合センター(東京・
代々木)で開催するため、学生に参加を促す
ように提案があった。先生方より各種国内・
国外学会情報を見るように意見があった。

伊藤先生(名城大)より、PE分科会の学会情報の更
新要望があった。

記：財前(ソニー)

プラズマエレクトロニクス関連会議日程

開催日程および開催形態が不確定なものがあります。詳細は各会議の web ページをご参照ください。

【 国際会議 】

2025.8.4 - 8

6th International Conference on Data-Driven Plasma Science (ICDDPS-6)

Santa Fe, NM, USA

<https://web.cvent.com/event/7de9d238-e170-4fbf-8de5-20abc5c6eb49/summary>

2025.9.21- 26

The 78th Annual Gaseous Electronics Conference (GEC 2025)

COEX(Convention and Exhibition Center), Seoul, South Korea

<https://www.apsgec.org/gec2025/>

2025. 11.13 - 14

The 46th International Symposium on Dry Process (DPS2025)

Matsuyama, Ehime, Japan

<https://www.dry-process.org/2025/index.html>

【 国内会議・会合 】

2025. 8.28- 30

第 19 回プラズマエレクトロニクスインキュベーションホール

国立オリンピック記念青少年総合センター、東京都渋谷区

http://annex.jsap.or.jp/plasma/PE_files/PE_SS_2025

2025. 9.7 - 10

第 86 回 応用物理学会 秋季学術講演会

名城大学天白キャンパス、愛知県名古屋市

<https://www.jsap.or.jp/jsap-meeting/future>

2026. 3.15 - 18

第 73 回 応用物理学会 春季学術講演会

東京科学大学 大岡山キャンパス、東京都目黒区

<https://www.jsap.or.jp/jsap-meeting/future>

2026. 9.8 - 11

第 87 回 応用物理学会 秋季学術講演会

北海道大学 札幌キャンパス、北海道・札幌市

<https://www.jsap.or.jp/jsap-meeting/future>

当会報への広告掲載について

応用物理学会 プラズマエレクトロニクス分科会では、分科会会員への情報提供を旨とし、会報への広告出展を募集しております。広告の掲載にあたっては下記のような条件としておりますので、是非ご検討の程よろしくお願い申し上げます。

1. 契約の種類

(A) 年間契約コース

1 年間にわたる掲載。通常は 6 月、12 月に発行される 2 号にわたって掲載されます。掲載号ごとに新規原稿に差替えできます。

(B) 単号契約コース

特定の号のみの掲載。

2. 掲載位置

掲載位置は編集後記の後になります。基本五十音順の掲載になりますが、レイアウト等の都合で適宜変更になる可能性があります。何卒ご了承ください。また裏表紙への依頼がない場合には年間契約の中からまわす場合があります。不都合がある場合にはご相談ください。

3. 入稿

原稿は A4 版ネガ、もしくは電子ファイル(pdf)とします。これ以外の場合、かかる費用を別途請求させて頂く場合があります。

4. 広告掲載料

掲載料は下表の通りとします。なお、年間契約の場合も申し込み時点で一括請求とさせていただきます。

	(A) 年間契約 コース	(B) 単号契約 コース
半ページ	5 万円 (4 万円)	4 万円 (3 万円)
1 ページ	8 万円 (6 万円)	5 万円 (4 万円)
2 ページ (見開き指定可)	12 万円 (9 万円)	8 万円 (6 万円)
裏表紙	12 万円 (9 万円)	8 万円 (6 万円)

※カッコ内は賛助会員企業

5. 問い合わせ先

〒113-0031 東京都文区根津 1-21-5

応物会館 2 階

公益社団法人 応用物理学会

TEL: 03-3828-7723

FAX: 03-3823-1810

Email: divisions@jsap.or.jp

HP: <http://annex.jsap.or.jp/plasma/>

編集後記

この度、プラズマエレクトロニクス分科会会報 No.82 を発行することができました。多くの方々のご協力とご尽力に心より感謝申し上げます。巻頭言では、名城大学の伊藤昌文先生より「プラズマエレクトロニクスのさらなる発展を期待して」と題し、プラズマ研究が異分野融合によりさらなる応用分野の発展に対する期待についてご執筆いただきました。

寄稿として、「放電・プラズマの科学技術史」の題で、大学の橘邦英先生、慶応義塾大学の真壁利明先生、名古屋大学の後藤俊夫先生による解説があり、プラズマ研究の歴史的背景を振り返る良い機会となりました。

学生のためのページでは、東京科学大学の沖野先生と八井田先生による「大気圧プラズマを用いた超微量元素分析」の研究が紹介されています。

さらに、長崎大学の大島多美子先生の研究室紹介では、プラズマプロセスを活用した新材料の開発や材料解析に関する研究が進められており、今後の展望が非常に楽しみです。

中部大学の小川大輔先生による研究紹介も掲載されており、この研究は今後の材料科学やナノテクノロジーの発展に大きく寄与するものと期待されます。

Deng Siqu氏によるミネソタ大学でのプラズマ診断技術は、最前線での実践的な研究を知る貴重な機会となりました。

応用物理学会奨励賞を受賞された加藤様をはじめとする研究チームの SiO_2 膜のクライオエッチングに関する研究は、技術革新の重要な一歩を踏み出したものと評価されており、今後の発展が非常に楽しみです。

プラズマエレクトロニクス賞を受賞された伝宝様らの研究は、プラズマプロセスにおけるイオン-分子間反応衝突モデルの開発において顕著な成果を上げており、今後の研究に大きな影響を与えると期待しております。

本号も多くの方より学会報告での貴重な知見を共有してくださり、感謝の念が尽きません。今後も、プラズマエレクトロニクス分科会は研究の発展と会員の皆様の交流を促進するために、様々な活動を展開していきます。皆様のご参加とご協力を心よりお待ちしております。

会報の内容が皆様の研究や活動に役立つことを願っております。プラズマエレクトロニクス分科会は常に新しい知見や技術の探求を続けており、皆様の熱意と情熱がその原動力となっています。今回の会誌では、最新の研究成果や技術を共有し、メンバー間の交流が深まることを願っています。今後も互いに刺激し合い、共に成長していくことができるよう、様々な活動を展開していく所存です。皆様のご意見やご提案をお待ちしておりますので、引き続きご支援を賜りますようお願い申し上げます。

最後に、プラズマエレクトロニクス分科会の中心となり、尽力してくださっている幹事長の古閑先生(九州大学)、副幹事長の石川先生(名古屋大学)、竹内先生(東京科学大学)、松井様(日立製作所)に心より感謝申し上げます。皆様のご尽力があってこそ、分科会の活動が円滑に進んでおります。今後ともご指導ご鞭撻のほど、よろしくお願い申し上げます。

(令和7年度会報編集担当：

山田、高橋、田中、財前)

プラズマエレクトロニクス分科会会報 No.82

2025年 6月20日 発行

編集:公益社団法人応用物理学会

プラズマエレクトロニクス分科会

幹事長 古閑 一憲

発行:公益社団法人応用物理学会

〒113-0031 東京都文京区根津一丁目 21 番 5 号

応物会館

(©2025 無断転載を禁ず)