特集：これからの表面処理

プラズマ重合法を用いた先進的な機能薄膜作製技術

黒澤 茂*, 愛澤秀信*, 小島明浩*, 吉本 稔**,
寺嶋和夫***, 矢嶋龍彦****

* (独)産業技術総合研究所 (〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1)
** 鹿児島大学 工学部 (〒890-0065 鹿児島県鹿児島市郡元 1-21-40)
*** 東京大学 大学院新領域創成科学研究科 (〒227-8562 千葉県柏市柏の葉 5-1-5-504)
**** 埼玉工業大学 工学部 (〒369-0293 埼玉県深谷市晋済寺 1690)

Advanced Fabrication Techniques of Functional Thin Films
Using Plasma Polymerization Methods

Shigeru KUROSAWA*, Hidenobu AIZAWA*, Akihiro KOJIMA*, Minoru YOSHIMOTO**,
Kazuo TERASHIMA*** and Tatsuhiko YAJIMA****

* National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) (1-1-1, Higashi, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8565)
** Faculty of Engineering, Kagoshima University (1-21-40, Korimoto, Kagoshima-shi, Kagoshima 890-0065)
*** Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo (504-5-1-5, Kashiwanoha, Kashiwa-shi, Chiba 227-8562)
**** Faculty of Engineering, Saitama Institute of Technology (1690, Fusaiji, Fukaya-shi, Saitama 369-0293)

Keywords : Plasma Reaction, Plasma Polymerization, Microplasma Polymerization, Bio-Interfaces, Biosensors

1. 緒 言

近年、医療診断、環境汚染計測、食品検査、バイオテロ対策など種々の分野で測定対象物質を高感度・高選択的、短時間に簡易検出できる可能性を有する化学センサーおよびバイオセンサーによる微量計測法が大きな期待を集めている。化学センサーおよびバイオセンサーの検出感度、選択性、安定性は、分子認識素子の情報変換素子上への固定化状態により大きな影響を受ける。したがって、生体由来分子の情報変換素子上への固定化条件の制御を行うことが化学センサーおよびバイオセンサーの性能制御に直結し、その結果、センサー感度の増幅や安定性の向上が可能となる^{1)~3)}。

プラズマ重合膜の高耐久性に着目した化学センサーやバイオセンサーの分子認識膜への応用が活発に研究されている。通常のプラズマ重合法は、減圧下での真空反応容器中の高周波放電による熱的非平衡状態(低温プラズマ)を重合反応に利用し、超薄膜を得る手法である^{4)~6)}。原料モノマーガスは減圧空間中で励起され、高速電子、カチオン、ラジカルなどの反応活性種を含んだプラズマ化する。プラズマ中のガス温度は比較的低温であるため、多くの有機化合物は熱分解しにくい。プラズマ重合反応はドライプロセスで進行し、気相から直接、基材上を超薄膜で被覆できる。プラズマ重合膜は高架橋構造を持つため基材に対する接着性は大変に強固で、皮膜は物理的・化学的に大変安定であり、プラズマ重合条件を制御すればモノマーの構造と機能を保持した超薄膜が得られ

る^{5)~9)}。一方、プラズマ重合法では、位置選択的な重合膜の合成には基板上に被覆不要部を覆うマスクが必要な欠点がある。すなわち、減圧下での反応容器内でのデバイス作製のための化学的な組成、物理的な構造、大きさ、膜厚の異なった重合膜のマスクレスでの作り分けが難しい。大気圧下にて微小空間で発生させるマイクロプラズマ空間を位置選択的なプラズマ重合での化学反応場に利用し、高分子合成に使用できればこの問題の解決が期待できる^{9)~11)}。

マイクロプラズマは、放電により高エネルギーを微小空間に注入して高活性種を効率良く作製し、微小空間での化学反応に利用することから、従来の化学反応プロセスに大きな変革を与える可能性のあるものとして注目を集めている^{12)~16)}。筆者らは、大気圧下での微小空間で発生させるマイクロプラズマ空間を位置選択的なマイクロプラズマ重合反応での化学反応場に利用し、ドライプロセスでの On-demand 高分子合成への適用可能なプロセスの作成およびマイクロプラズマ重合反応と重合薄膜のキャラクタリゼーション法について検討した。熱電子支援用マイクロプラズマ (TEMP)¹²⁾ を基盤技術として、VHF 帯域の高周波電源とトーチ型の大気圧下でのマイクロプラズマ発生装置を用いたプロセス応用により、従来、困難であった大気圧マイクロプラズマのガス温度を低温化し、その低 RF 出力条件下ではプラズマガス温度を有機化合物の分解の少ない 100°C 以下に維持することに成功し、その結果、マイクロプラズマ空間に導入した重合性有機化合物を、大気圧開放系でのマイクロプラ

ズマ重合の反応空間として利用できる反応プロセスの作成とその機能膜化に成功した^{17)~19)}。

本プロセスでは、従来の低圧プラズマ重合プロセスと異なり、真空ポンプや真空反応容器が不要であり、卓上設置の簡易な装置構成で大気開放系にて位置選択的なマイクロプラズマ重合膜の合成が可能である²⁰⁾。本稿では、マイクロプラズマ重合に関する研究の背景と研究状況、筆者らの開発したトーチ型マイクロプラズマ重合装置、マイクロプラズマ重合膜のキャラクタリゼーションを示す。さらに、マイクロプラズマ重合膜を用いたセンシングプロセスについての基礎的な検討例について述べる。

2. プラズマ重合法とマイクロプラズマ重合法

2. 1 プラズマ重合法

一般的な高分子重合法は、重合反応用のモノマーを希釈した溶媒(溶液)中での重合開始剤を添加して開始するラジカル重合反応やイオン重合反応を用い、一次元に伸長した高分子を得る湿式プロセスであり、反応終了後にも高分子の単離・精製の多段操作が必要である²¹⁾。一方、本稿で主題であるプラズマ重合法は、主に減圧下での真空反応容器中の高周波放電による熱的非平衡状態(低温プラズマ)を利用し、ドライプロセスにて一段反応で超薄膜を得る手法である。モノマーガスはプラズマ空間中で励起され、高速電子、カチオン、ラジカルなどの反応活性種を含んだプラズマ化する。プラズマ空間のガス温度は比較的低温であるため、多くの有機化合物は熱分解しにくい。プラズマ重合はドライプロセスで進行し、

気相から直接、基材上を超薄膜で被覆できる。プラズマ重合膜は高架橋構造を持つため基材に対する接着性は大変に強固で、被膜は物理的・化学的に大変安定であり、プラズマ重合条件を制御すればモノマーの重合反応性以外の機能部位の構造を保持した均一な厚みの薄膜が得られる等の利点を持つ(図1)。

図2(a)に一般的な並行平板電極式のベルジャー型プラズマ重合装置を示す。先述のように、従来のプラズマ重合法では、均一の組成や膜厚を有する機能薄膜合成には適するが、基板保護のマスク無しでは、同一の反応プロセス中での反応容器内での化学的な組成、物理的な構造、大きさ、膜厚の異なった重合膜の作り分けを行うことが難しく、重合膜の作り分けのためには基板上に被覆不要部を覆うマスクが必要である。使用する保護マスクはプラズマ反応前での設置と、反応終了後に基盤から化学的や物理的な処理により除去することが必要となり、このために反応プロセスは複雑なものとなる。この減圧下でのプラズマ重合法の欠点を補い、かつ利点を保持・拡張する新規プラズマ重合法の開発を検討した。

2. 2 プラズマ重合膜の合成とキャラクタリゼーション

図3に示すように、バイオセンサーでは、測定対象の分子を認識する抗体、酵素、ペプチド、レセプターなどの生体由来の分子認識分子の固定化用に、センサー素子上に生体由来分子固定用のバイオインターフェイスとなる機能薄膜を作成する^{22)~27)}。最近、溶液中での分子認識を測定する免疫センサーでは、センサー素子表面上からの分子認識応答の距離依存性の問題が、当該研究分野では、大きく取りざたされてお

図1 エチレンをモノマーとした際に通常の重合法で得られるポリエチレン²¹⁾とプラズマ重合法⁴⁾によるポリエチレンの化学構造の違い

り、抗体分子固定化のバイオインターフェイスとなる機能薄膜のセンサー素子上での膜厚制御は重要な要素技術となる。

従来の減圧プラズマ重合法での薄膜合成の研究では、一般に標準状態でガス状の原料モノマーを用いたものが主流であり、機能性官能基を有する液体モノマーによる研究報告は少なかった。筆者らは、プラズマ重合膜厚の時間制御や位置制御について、各種の代表的な液体モノマーを用いてプラズマ重合膜の成長速度を水晶振動子の発振周波数変化からその体系化を検討した。以後、水晶振動子式質量測定法を (Quartz Crystal Microbalance : QCM 法) と略す²⁸⁾。

9 MHz-AT カットの水晶振動子 (QCM) を図 2 (a) のプラズマ重合装置の下部電極上に配置し、まず表面洗浄のために He 雰囲気でのプラズマエッチングを放電出力 100 W, He 圧力 100 Pa で行った。このエッチングは、重合膜を堆積する基板であるセンサー・チップの表面洗浄を行うとともに基

板と重合膜との接着性の向上のために有効な手法である。エッチング処理後、QCM の発振周波数を乾燥窒素雰囲気中で測定後、重合装置に戻しプラズマ重合を行った。プラズマ重合後に、各 QCM の発振周波数を乾燥窒素雰囲気中で再度測定した。測定後、再度プラズマ重合を行い、QCM の発振周波数の測定をして、その周波数変化量を調べた。この実験操作を繰り返した。

プラズマ重合反応は、各モノマーの圧力は 100 Pa, 放電出力は 100 W で行った。使用した QCM (電極面積 0.196 cm²) では、1 Hz の発振周波数の減少は、表面積全体で 1 ng の物質の吸着があることを示すものである。モノマーは、スチレン、ペンタフルオロスチレン、アリルアルコール、アリルアミン、メタクロレイン、アクロレイン、アクリル酸の 7 種類を用いた。7 種類のモノマーの重合時間と重合膜付着による発振周波数変化により重合膜の成長速度を測定し、モノマーの比重を用いて膜厚変化に換算した。その結果、各種のモノマーのプラズマ重合膜成長速度の位置依存性を簡便に QCM 法で測定できること、およびその場所における重合膜の膜厚を重合時間で制御可能なことを見出した²⁸⁾。

この手法により、透明高分子の原料として知られるアクリル酸誘導体、メタクリル酸誘導体^{29)~31)}、ビニルアセテート誘導体³²⁾、含ケイ素モノマー^{33)~35)}、などの各種機能性官能基を有するモノマーのプラズマ重合膜成長速度を QCM 法で測定し、膜厚と重合時間の比例範囲を明らかにした。各プラズマ重合膜の化学構造や物理化学的な性質は各文献を参照されたい。

2. 3 マイクロプラズマ重合法

マイクロプラズマはプラズマにより高エネルギーを微小空間に注入して高活性種を効率良く作製し、微小空間での化学反応に利用できることから従来の化学反応プロセスに大きな

図 3 プラズマ重合膜を情報変換素子上にレセプター分子を固定化するバイオインターフェイス部としたバイオセンサーの概念図

図 2 減圧下でのプラズマ重合装置 (a) と大気圧下でのトーチ型プラズマ装置 (b)¹⁷⁾ の概念図

変革を与える可能性のあるものとして注目を集めている。大気圧下での微小空間で発生させるマイクロプラズマ空間を、位置選択的なマイクロプラズマ重合反応での化学反応場に利用し、ドライプロセスでの On-demand 高分子合成への適用可能なプロセスの作成およびマイクロプラズマ重合反応と重合薄膜の学術的なキャラクタリゼーション手法について検討した。寺嶋らの創製した TEMP プロセスを基盤技術として、VHF 帯域高周波電源とトーチ型の大気圧下でのマイクロプラズマ発生装置を用いた重合反応プロセスにより、従来、困難であった大気圧マイクロプラズマのガス温度を低温化し、その低 RF 出力条件下ではプラズマガス温度を有機化合物の分解の少ない 100°C 以下に維持する生成条件を明らかにし、その結果、マイクロプラズマ空間に導入した重合性有機化合物を、大気圧開放系でのマイクロプラズマ重合の反応空間として利用できる反応プロセスの作成とその機能膜化に成功した(図 1 (b)に装置構成を示す)^{17)~19)}。

本稿では、誌面の制限もあるので代表的なデータのみを記載する。他の研究成果については、科研費特定領域「マイクロプラズマ」に記載の研究発表等を参照されたい^{36)~38)}。

2. 4 マイクロプラズマ重合膜の合成とキャラクタリゼーション

従来のプラズマ重合は安定したグロー放電によるプラズマを得られる減圧プラズマ重合が主流であったが、岡崎・小駒らによって、大気圧下でも減圧下と同様に安定で空間均一性が極めて高いプラズマが考案され、近年、大気圧プラズマを利用した研究が盛んに行われている^{9)~11)}。

大気圧プラズマ重合装置は従来の減圧プラズマ重合装置に比べて、複雑な真空設備を用いないシンプルな装置で重合膜が形成可能である。本研究では研究室で作成したトーチ型の大気圧プラズマ重合装置を用いて、バイオセンサーで生体分子を固定化するための高耐久性のプラズマ重合膜の合成条件の検討と重合膜の特性評価を行った。図 1 (b)に示した大気圧プラズマ重合装置を用いてマイクロプラズマ重合膜を合成した。マイクロプラズマ重合膜を合成する際は、まず、ガス流量調節器 A からプラズマ発生用の He を流し、トーチ内

の電極に高周波を印加してトーチ内にプラズマを発生させる。次にガス流量調節器 B からモノマー輸送用の He によって、トーチ内のプラズマ発生部へ気化したモノマーを輸送し、トーチ出口付近に設置した基板上に重合膜を形成させた。赤外スペクトル測定の場合は加圧成形 KBr 板上に、重合膜の耐久性の検討には AT cut-9 MHz QCM の金電極上に重合膜を形成させた¹⁷⁾。

有機モノマーを原料としたマイクロプラズマ重合(MPP)膜の合成および薄膜のキャラクタリゼーションを行い、その応用である化学センサーや免疫センサーの用途の高分子薄膜材料開発の研究を行った。MPP アリルアミン膜、MPP アクリル酸膜では、各種 MPP 反応条件に対する膜の物理的・化学的な構造を、QCM での成膜速度測定、SEM-EDX、AFM、触針段差計、接触角計、FT-IR、XPS、QCM 式 MPP 膜の溶剤への溶解性試験、QCM 式ガス吸着、蛍光標識抗体固定化法で調べ、両者の MPP 膜上に個々の表面官能基変換・活性化処理法の経由で抗体を共有結合で各プラズマ重合膜と同程度の量を固定化できることから、MPP 膜がバイオセンサーのナノ・バイオ・インターフェイスとして機能発現できることを見出した。

MPP 膜の FT-IR 測定は、KBr 上に各放電出力で重合膜を形成し測定した。MPP スチレン膜の FT-IR スペクトルを図 4 に示す。プラズマ重合スチレン膜では見られない、カルボキシル基由来の C=O 伸縮振動が示され、MPP スチレン膜の部分酸化を示唆する。MPP アクリル酸膜の FT-IR スペクトルでは、カルボキシル基由来の C=O 伸縮振動、C-O-H の面外変角振動、C-O 伸縮振動がそれぞれ示された。一方、MPP アリルアミン膜の FT-IR 測定では、アミノ基由来の NH 伸縮振動、NH 変角振動が得られた。MPP アクリル酸膜の XPS 測定結果からも、MPP 膜中には生体分子固定化用のカルボキシル基が存在することが示唆される。MPP 膜の耐溶媒性の検討より、合成する際の放電出力が 4 W 以上の場合、MPP アリルアミン膜と MPP アクリル酸膜は水溶液中でも QCM 上から剥離しない耐久性の高い MPP 膜が合成可能であることが明らかになった。また、FT-IR

図 4 スチレンモノマーとそのプラズマ重合膜およびマイクロプラズマ重合膜の FT-IR スペクトル

図5 マイクロプラズマ重合スチレン膜へのガス吸着選択性のRF出力依存性

およびXPS測定の結果からも、MPP膜中には生体分子を固定するためのカルボキシル基やアミノ基が存在することが示唆された。以上の結果から、生体分子を固定化するためのモノマー由来の官能基を保持し、耐久性のあるプラズマ重合膜の合成条件が明らかになった。

2.5 マイクロプラズマ重合膜へのガス吸着と抗体固定化

マイクロプラズマ重合装置を用いて合成したMPP膜へのガス吸着および抗体固定化の検討を行った。まず、ガス吸着膜のモデルにはスチレンのマイクロプラズマ重合条件を変えて合成し、その化学構造およびそのガス吸着性を検討した。ガス吸着実験のモデルガスには、水、エタノール、トルエン、アンモニアの四種類の試料を選び、それぞれのMPPスチレン膜への吸着をQCM法で測定した¹⁸⁾。その結果、ガス吸着量とガス選択性はマイクロプラズマ重合反応でのRF出力に大きく依存し、エタノールに対して大きなガス吸着量と選択性を示すMPPスチレン膜を合成する重合条件を明らかとした(図5)。次に、マイクロプラズマ重合反応のモノマーとしてアリルアミンを選び、STWセンサー素子上に重合した。図6には、MPPアリルアミン膜被覆STWセンサー素子への水蒸気の繰り返し吸着・脱着測定の結果を示す。繰り返しの初期のいくぶん大きな応答は、ガス測定系での初期の水蒸気導入の不具合から由来することが、同時に水蒸気のモニタリング用にガス測定系に同胞している湿度センサーによって確認している(湿度センサーの水蒸気の繰り返し吸着・脱着応答パターンと、当該MPPアリルアミン膜被覆STWセンサー素子への応答パターンは非常に良い相関性を示した)。本測定結果より、MPPアリルアミン膜が、水蒸気の繰り返し吸着・脱着測定の選択膜として高耐久性を示すことを明らかにした¹⁹⁾。

抗体固定化膜としての機能にはMPPアリルアミン膜及びMPPアクリル酸膜の重合条件を変えて合成し、その化学構造および抗体固定化性能をそれぞれ検討した。QCMの両面電極上へMPPアリルアミン膜及びMPPアクリル酸膜を合成し、抗体固定化膜の検討に用いた。MPPアリルアミン膜では、高周波出力が10 W以下の重合条件でQCM上に合成したMPP膜の一部が水中に溶出する。高周波出力が高すぎると、プラズマ温度の増加にともない、モノマー構造の保持

図6 マイクロプラズマ重合アリルアミン膜被覆STW素子への水蒸気のガス吸着・脱着の繰り返し測定

量が減少するため機能性超薄膜を合成するためには適正な高周波出力の選択が必要となる。MPPアクリル酸膜被覆QCMを活性化処理液に浸漬し、MPPアクリル酸膜表面のカルボキシル基を活性エステル基へ変換し、さらに抗CRP抗体溶液へ浸漬し、MPP膜表面の活性エステル基と抗CRP抗体のアミノ基とを化学結合させ、抗CRP抗体の固定化を行った。抗CRP抗体の固定化量はFITC標識抗体の蛍光染色法で測定した。その結果、MPPアクリル酸膜表面上への抗CRP抗体の固定量は、PP重合膜と同程度に固定されることが示された。

本研究と関連したOn-Demand型の表面修飾の取り組みとして、低温マイクロプラズマを用いる表面剪断波(STW)素子表面の局所機能付与に関する検討を行い、STW素子上のMPPアリルアミン膜被覆部位のみの局所的なアミノ基の導入が可能であることが明らかとなった。高分子最表面での顕微XPS測定による反応前後での化学組成変化の測定とともに、その極微細領域での機能性の評価法の検討としては、9 MHzのQCMに比べ数百倍の超微量質量感度を有するSTW素子上で、当該マイクロプラズマ重要な処理を行ったアリルアミン膜表面上に処理前には見られなかった水蒸気吸着の選択性を付与できることがSTWセンサー応答より明らかとなった。本法により、従来、標準状態においてその機能評価が非常に困難であったマイクロプラズマ化学修飾を行った高分子表面における簡便かつ迅速な機能評価法を確立し、小型携帯STWセンサーシステムを開発した。

3. 結 言

本報告では、低温減圧プラズマ重合で培った研究成果を背景として、独自に研究開発した低温大気圧マイクロプラズマトーチに種々の改良を加え、大気圧開放系にて持続する安定な放電の下で位置選択的な重合膜の合成が可能なマイクロプラズマ反応装置の開発に成功し、これを用いた機能性マイクロプラズマ重合膜の合成とその化学センサーおよびバイオセンサーの分子認識膜への適用の可能性を記述した。マイクロプラズマ重合法と重合膜の特長を生かした応用研究分野として、医療材料開発、臨床検査、環境モニタリング、食品分析、

図7 (a)自動走査型マイクロプラズマ重合装置の概念図, (b)当該重合装置でSi板上にパターンニングしたMPP スチレン重合膜による四角と“AIST”文字パターン描画例

などの多方面で展開を期待したい。

最近、筆者らは大気圧MPP反応プロセスの人為的なトラブルレスでの自動化・高品位化を指向して、MPP反応のOn-demand自動制御化の実証を試みた^{39),40)}。被覆するセンサー素子の代わりに鏡面研磨シリコン板上にMPPペンタフルオロスチレン膜の堆積プロセスの自動化制御の試みを行った。マイクロプラズマトーチ側ではなく、MPPペンタフルオロスチレン膜堆積基板ステージ側を三次元走査方向マイコン制御の自動走査機に結合し、その結果、シリコン板上にMPPペンタフルオロスチレン重合膜により任意のパターンや文字の描画ができる最適条件を見出した。図7には、走査型トーチ式マイクロプラズマ重合装置の概念図、およびMPPスチレン重合膜によるシリコン板上への四角と文字パターン描画例を示す。本自動装置の実証により、大気圧下でのMPP膜合成プロセスの工業化への道を拓き、各方面の企業と連携した実用化研究の進展が期待されている。

謝 辞

本研究は、主に環境省環境保全研究・公害防止等試験研究費による「ダイオキシン類及び内分泌攪乱物質のセンシングシステムを用いた環境リスク対策の研究」、および文部科学省科学研究費補助金 特定領域研究「プラズマを用いたマイクロ反応場の創成とその応用」からの研究助成を受けて実施した。本研究の推進には、産・学・官の多くの共同研究者の方々からの多大な寄与をいただいた。本稿をお借りして心からの感謝の意を表す。

(2007-9-4 受理)

文 献

- 1) M. N. Mar, B. D. Ratner and S. S. Yee; *Sens. Actuat. B*, **54**, 125 (1999).
- 2) H. Muguruma and I. Karube; *TrAC Trend Anal. Chem.*, **18**, 62 (1999).
- 3) S. Kurosawa, H. Aizawa, M. Tozuka, M. Nakamura and J. W. Park; *Measure. Sci. Technol.*, **14**, 1882 (2003).
- 4) 長田義仁; プラズマ重合, (東京化学同人, 1986).
- 5) 明石和夫; プラズマ材料科学ハンドブック (オーム社, 1992).
- 6) 長田義仁; 低温プラズマ材料化学 (産業図書, 1994).
- 7) H. Yasuda; *Plasma Polymerization*, Chaps. 1, 2 and 6 (Academic, 1985).
- 8) N. Inagaki; *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization* (Technomic Publish., 1996).
- 9) S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki and S. Okazaki; *J. Phys. D*, **21**, 838 (1988).
- 10) M. Kogoma; *J. Plasma Fusion Res.*, **79**, 1009 (2003).
- 11) 小駒益弘; 大気圧プラズマの生成制御と応用技術 (サイエンス&テクノロジー, 2006).
- 12) T. Ito and K. Terashima; *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2648 (2002).
- 13) T. Ito, H. Nishiyama, K. Terashima, K. Sugimoto, H. Yoshikawa, H. Takahashi and T. Sakurai; *J. Phys. D*, **37**, 445 (2004).
- 14) T. Ichiki, R. Taura and Y. Horiike; *J. Appl. Phys.*, **95**, 35 (2004).
- 15) H. M. L. Tan, T. Ideno and T. Ichiki; *J. Photopolymer Sci. Technol.*, **18**, 237 (2005).
- 16) H. M. L. Tan, H. Fukuda, T. Akagi and T. Ichiki; *Thin Solid Films*, **515**, 5172 (2007).
- 17) S. Kurosawa, H. Harigae, J. W. Park, H. Aizawa, H. Suzuki and K. Terashima; *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **18**, 273 (2005).
- 18) S. Kurosawa, H. Harigae, H. Aizawa, K. Terashima and H. Suzuki; *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **19**, 253 (2006).
- 19) H. Yatsuda, M. Nara, T. Mori, K. Terashima, H. Aizawa and S. Kurosawa; *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **20**, 250 (2007).
- 20) H. Aizawa, T. Makisako, S. M. Reddy, K. Terashima, S. Kurosawa and M. Yoshimoto; *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **20**, 215 (2007).
- 21) K. Matyjaszewski and J. Xia; *Chem. Rev.*, **101**, 2921 (2001).
- 22) 黒澤 茂, 愛澤秀信, 朴 鍾元; *Chemical Sensors*, **19**, 130 (2003).
- 23) 黒澤 茂, 朴 鍾元, 愛澤秀信; ナノバイオエンジニアリングマテリアル, p. 149 (フロンティア, 2004).
- 24) 黒澤 茂, 田尾博明; 先端の分析法 〜理工学からナノ・バイオまで〜, p. 846 (エヌ・ティー・エス, 2004).
- 25) S. Kurosawa, J. W. Park, H. Aizawa, S. Wakida, H. Tao and K. Ishihara; *Biosens. Bioelectro.*, **22**, 481 (2006).

- 26) 朴 鍾元, 愛澤秀信, 黒澤 茂; バイオセンサ・ケミカルセンサ事典, p. 114 (テクノシステム, 2007).
- 27) 黒澤 茂; *Chemical Sensors*, **23**, p. 92 (2007).
- 28) S. Kurosawa, T. Hirokawa, K. Kashima, H. Aizawa, D. S. Han, Y. Yoshimi, Y. Okada, K. Yase, J. Miyake, M. Yoshimoto and J. Hilborn; *Thin Solid Films*, **374**, 262 (2000).
- 29) S. Kurosawa, B. Atthoff, H. Aizawa and J. Hilborn; *Thin Solid Films*, **457**, 26 (2004).
- 30) S. Kurosawa, T. Hirokawa, K. Kashima, H. Aizawa, J. W. Park, M. Tozuka, Y. Yoshimi and K. Hirano; *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **15**, 323 (2002).
- 31) H. Aizawa, S. Kawashima, S. Kurosawa a, K. Noda, T. Fujii and M. Hirata; *Thin Solid Films*, **515**, 4141 (2007).
- 32) S. Kurosawa, K. Kashima, T. Hirokawa, H. Aizawa, D. S. Han, B. Atthoff, Y. Yoshimi, M. Yoshimoto, T. Hirotsu and J. Hilborn; *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **13**, 33 (2000).
- 33) Z. A. Talib, S. Kurosawa, B. Atthoff, H. Aizawa, K. Kashima, T. Hirokawa, Y. Yoshimi, M. Yoshimoto, T. Hirotsu, J. Miyake and J. Hilborn; *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **14**, 129 (2001).
- 34) S. Kurosawa, H. Aizawa, J. Miyake, M. Yoshimoto, J. Hilborn and Z. A. Talib; *Thin Solid Films*, **407**, 1 (2002).
- 35) S. Kurosawa, B. G. Choi, J. W. Park, H. Aizawa, K. B. Shim and K. Yamamoto; *Thin Solid Films*, **506**, 176 (2006).
- 36) 橘 邦英; 科学研究費補助金「特定領域研究」平成16年度研究成果報告書, プラズマを用いたマイクロ反応場の創成とその応用, p. 261 (2005).
- 37) 橘 邦英; 科学研究費補助金「特定領域研究」平成17年度研究成果報告書, プラズマを用いたマイクロ反応場の創成とその応用, p. 267 (2006).
- 38) 橘 邦英; 科学研究費補助金「特定領域研究」平成18年度研究成果報告書, プラズマを用いたマイクロ反応場の創成とその応用, p. 287 (2007).
- 39) 黒澤 茂, 張替寛司, 愛澤秀信, 寺嶋和夫, 鈴木博章; マイクロ・ナノプラズマ技術とその産業応用, p. 263 (シーエムシー出版, 2006).
- 40) 黒澤 茂, 愛澤秀信, 谷津田博美, 吉本 稔, 寺嶋和夫; ディスプレイ・光学部材における薄膜製造技術, p. 351 (情報機構, 2007).

~~~~~