液体が関与するプラズマ材料プロセッシング

白 藤 立^{1, 2, *}

¹ 大阪市立大学大学院工学研究科電子情報系専攻 ☎ 558-8585 大阪府大阪市住吉区杉本 3-3-138

² 東京理科大学総合研究院ウォーターフロンティアサイエンス & テクノロジー研究センター
 ☎ 162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

(2017 年 7 月 3 日受付；2017 年 11 月 23 日掲載決定)

Plasma Materials Processing Involving Liquid

Tatsuru SHIRAFUJI^{1, 2, *}

¹Department of Physical Electronics and Informatics, Osaka City University,
 3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka-shi, Osaka 558-8585, Japan

²Water Frontier Science & Technology Research Center (W-FST), Research Institute for Science & Technology,
 Tokyo University of Science, 1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan

(Received July 3, 2017 ; Accepted November 23, 2017)

In materials processing using plasma in contact with liquid, plasma plays an important role as a trigger to promote primary processes at the plasma/liquid interface. However, direct effects such as radicals from plasma vanish after traveling a few or a few 10 nm from the plasma/liquid interface. The rest of the processes in liquid proceed only deep inside the liquid where the direct effects of plasma are no longer expected. This situation can be regarded as robustness in the process. However, at the same time, it has a negative aspect of poor controllability by plasma. In other words, the factor of “the unique to plasma” governs only the limited part of a whole process. In this paper, we survey recent research activities on materials processing using plasma in contact with liquid from the view point mentioned above, and discuss why we use plasma.

KEYWORDS : plasma, liquid, interface, material, processing

1. は じ め に

適度な減圧条件下でプラズマを生成すると、電場で加速される電子は数十万度の高温になる。この高温（高エネルギー）の電子は、その減圧雰囲気中存在する分子を分解することが可能であり、その分子由来の活性な化学種を生成する。この活性化学種が様々な材料プロセスに利用されている。この活性種がプロセス対象物（多くの場合、固体表面）に化学吸着したときに、揮発性の物質を形成すると、プロセス対象物から何かを除去するというプロセスになる。典型的な例がアッシングやエッチングプロセスである。逆に、そのときの温度では揮発しない場合には薄膜堆積となる。

こうした材料プロセスを実施する際に、雰囲気温度はそのプロセスの実用性を左右する重要な因子となる。活性種の生成は、分子の熱解離でも可能であるが、多くの多原子分子の場合、分子の解離のためには、数百度から千度以上の温度が必要となる。プロセス対象物がその温度に耐えることができるのであれば、熱解離を用いることができるが、プロセス対象物が紙やプラスチック、更には液体や生体の場合には、そのような高温に曝すわけにはいかない。

減圧下でプラズマを生成することの大きなメリットは、雰囲気分子の温度が、電子の温度よりも低く、場合によっては室温近辺に抑えることができる点にある。これは、電子の質量が分子の質量よりも極めて小さいために、一回の衝突で電子から分子に与えられる並進エネルギーが極めて小さいこと、並びに、その衝突回数が減

*E-mail : sirafuji@elec.eng.osaka-cu.ac.jp

Fig. 1. Steady state (solid line) of pressure dependence of electron temperature and gas temperature, and conceptually drawn transition states.

圧であるために少ない，ということに起因する。減圧プラズマは，このような「低温」という特徴を有するため，様々な材料プロセスに応用されてきた。

一方，圧力が高くなり衝突頻度が高くなると，電子が分子に与える並進エネルギーの積算値が大きくなる。このため，圧力が高くなると，Fig. 1 に示すように，ガス温度が高くなるとともに，電子温度が低下する¹⁾。十分な衝突回数を経た定常状態の大気圧の場合には，電子と分子の並進エネルギーの授受が平衡状態に達し，電子と分子の温度が等しい熱平衡プラズマとなる。一般に，熱平衡プラズマは，その温度が千度以上の高温プラズマとなるため，その用途も高温処理を目的とした溶接などになる。

衝突頻度の高い大気圧であっても，衝突の積算回数を小さくすれば，上記のようなことが抑制され，低ガス温度を保つことが可能となる。具体的には，非平衡の初期状態から熱平衡に到達する前に，電圧印加を止めればよい。古くからある誘電体バリア放電 (DBD) と呼ばれる方式は，電極に誘電体を用いることによって，上記の機構を自動的に実現したものである。即ち，生成したプラズマ中の電荷が誘電体に蓄積することにより，印加した電圧とは逆向きの電圧が誘電体に発生し，電極間の電圧を放電維持電圧以下まで下げる。これだけでは一回の放電しかできないが，電極間の電圧を交流にすれば，持続的に放電を維持することが可能となる。しかし，このDBDにおける放電ギャップ間の電圧印加時間は，プラズマから誘電体に蓄積される電荷量に支配されている。そのため，その時間を緻密に制御することが困難となる。即ち，DBDは，使うのは容易だが，自在に操るのが難しいという性質を有している。

一方，近年のパルス電圧源の発展にともない，極短パルスの電圧でプラズマを自在に生成できるようになった。これにより，DBDに頼ることなく，ガス温度を低

温に保った大気圧プラズマの特性を自在に操れるようになったと言える。低温大気圧プラズマは古くから存在していたが，本格的に産業応用が検討されるようになったのは，こうした電源の入手容易性が向上したためとも言える。こうした背景もあり，現在では，プラズマと接する媒質として，減圧環境に持ち込むことのできない液体も低温プラズマ材料プロセスの適用範囲に入れて検討されるようになり，ソリューションプラズマ (SP) 材料プロセスと呼ばれている²⁾。更に，減圧環境に曝すことのできない生物までもがプラズマプロセスの対象となり，プラズマ医療やプラズマ農業といった新領域が開拓されている。

但し，プラズマからの活性種供給に代表される直接的な効果は，それが高い反応性を有すること，及びそれが注入される媒質が密度媒質であることにより，液面直下の極薄領域（およそ数 nm から数十 nm の深さ）にしかな影響を及ぼさない。それよりも深い液中の反応には，プラズマからの直接的効果は残念ながら全く関与しない。しかし，筆者の研究も含めて，液体が関与するプラズマプロセスのほとんどはバルク液体中の反応を利用したものとなっている。このような状況下において，プラズマを使うことの意義は，仮にプラズマが単なるトリガーとしての機能しか持たないとしても，それによって得られる結果が非プラズマ系では得られない，ということに尽きるであろう。もしくは，プラズマの存在価値を明確にするために，プラズマからの直接的な効果が及ぶ液界面近傍だけを使う，という視点もあり得る。

本稿では，液体が関与するプラズマ材料プロセスを上記のような観点で概観し，そこにプラズマが関与することの意義は何か，という点に注目して議論する。

2. 液中・液面上放電の歴史

Faraday 暗部を発見した Faraday の実験ノートを紐解くと³⁾，1836 年の 6 月 21 日に Faraday 暗部を発見したことが，実験ノート第 3 巻 19 頁に記録されている。その数日後の 1836 年 7 月 4 日の実験ノート（第 3 巻 54 頁）を見ると Fig. 2 のような実験がなされたことが記録されている。Faraday は，Faraday 暗部発見の数日後に，現在ソリューションプラズマと言われている実験系を試していたことがわかる。その記録内容は，液体の種類や印加電圧の大きさによって，通電，絶縁，スパーク放電が起こるという初歩的なもので，現在のように高度なことはなされていない。しかし，全く未知の対象に取り組む Faraday の姿勢は，学ぶところがあると思われる。

その後の 1887 年には，Gubkin が液面上放電による銀，白金，ZnO の薄膜を液面上で形成しているが⁴⁾，周

Fig. 2. A schematic diagram of the SP experiment conducted by Faraday on July 4, 1836, which is depicted in his notebook.

囲の研究者がこの薄膜形成に興味を持たなかったのか、その後の液体関与プラズマの登場は 1958 年の Hickling 等によるグロー放電電解まで待つことになる。Hickling 等は、化学の実験で利用される H 管の片方の電極と液面の間で放電をさせ、プラズマ電極を用いた電気化学反応を誘発させている^{5, 6)}。Mezei 等は、この方式のプラズマ電極側だけに注目し、発光分光による液体の分析に使えることを示した^{7~10)}。近年になって、同様の取り組みが Richmonds 等や白井等によってなされており、磁性材料の合成やコアシェルナノ粒子の合成などの新たな知見が得られている^{11~13)}。これらは「合成」に関する研究であったが、1968 年には、東京大学の倉藤等により、スパーク援用化学彫刻という液中での電気化学的なエッチングが報告されている^{14, 15)}。

こうした過去の黎明期がありながら、最近になってようやく液体が関与するプラズマが注目されるようになったのは、冒頭に述べたパルス電源の発展によるものであらうと筆者は推測している。

3. マイクロ・ナノフィラーの修飾

炭素繊維強化プラスチックに代表されるポリマー複合材料は、ポリマーの持つ軽量性を維持しながら機械的強度等が向上した材料となるため、様々な分野で利用されている¹⁶⁾。しかし、ポリマー中に添加されたフィラーの分散性が悪いと機械的特性も不十分となる¹⁷⁾。そのため、混練時の分散性向上や親和性向上のために、シラン系カップリング剤を用いたフィラー表面の修飾などが行われている¹⁸⁾。しかし、この手法では、カップリング剤がポリマー側に流出し、形成物の着色や耐熱水性の低下などを招く。そのため、こうした副作用を伴う薬剤を使わないフィラー表面修飾法が求められている。本節では、液体と気相とで構成される SP プロセス応用の一つとして、複合材料形成用フィラーとしてのカーボンナノボール (CNB) の表面処理の効果について紹介する¹⁹⁾。

Fig. 3. (a) Scanning electron micrograph of CNBs used as a filler, and transmission micrographs of the composites made from (b) additive-free PA6, (c) PA6 with untreated CNBs, and (d) PA6 with SP treated CNBs.

Fig. 4. A schematic diagram of the reactor for SP processing.

処理対象の CNB は、熱化学気相法によって合成されており、その概観は Fig. 3 (a) に示す通りである。この CNB の表面処理は、Fig. 4 に示すような SP 処理装置で行う。水溶液は、CNB がある程度水となじむように 20% のエタノール水溶液となっている。また、放電し易くするために KCl によって導電率が 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ に調製されている。水中に挿入されたタングステンの電極間隔は 0.3 mm であり、その電極間に周波数 15 kHz、パルス幅 2 μs 、電圧 2.4 kV のバイポーラパルス電圧 (栗田製作所 MPS-06K-01C 特殊) を印加する。2 時間の放電後、処理溶液を 393 K で乾燥することにより粉状の SP 処理 CNB が得られる。

Fig. 5 (a) と 5 (b) は、それぞれ、処理前と処理後の CNB を水に溶かした様子である。無処理の CNB は水に分散しないが、処理後の CNB は水に分散している。

Fig. 3 (c) と 3 (d) は無処理と SP 処理後の CNB をポリアミド 6 (PA6) と混練し、押出成形によって得た板状複合材料の透過顕微鏡写真である。Fig. 3 (b) は比

Fig. 5. Dispersion characteristics of CNBs in the water before and after SP processing.

Fig. 6. (a) tensile strength, (b) bending strength, and (c) impact strength of the additive-free PA6, PA6 with untreated CNBs, and CNBs with SP treated CNBs.

較のために撮影した無添加の PA6 の写真である。無処理 CNB は凝集しているが、CNB を SP 処理することにより複合材料中での分散性が向上している。

Fig. 6 は、無添加の PA6、無処理 CNB を添加した PA6、および SP 処理 CNB を添加した PA6 の引っ張り強度、曲げ強度、および衝撃強度を評価した結果である。無処理 CNB を添加するだけでも、引っ張り強度と曲げ強度は向上するが、衝撃強度は劣化する。これは、CNB と母材の PA6 との親和性が無いために、クラックの原因となる箇所が存在するためである。一方、無処理 CNB を添加した場合と比較すると、SP 処理 CNB を添加した場合には、引っ張り強度と曲げ強度の若干の向上

が見られる。その向上率は無添加 PA6 に無処理 CNB を添加したときほど顕著ではないが、衝撃強度は元々の PA6 と同程度にまで回復している。これは、SP 処理によって PA6 中における CNB の親和性が向上したためである。この起源は、SP 処理によって CNB 表面に $-OH$ 、 $-COH$ 、 $-COOH$ 等の親水基が形成されたことにあるとされている。

CNB よりも大きさの小さい多層カーボンナノチューブの表面をアミノ化する目的でアンモニア水中 SP 処理を行った例も報告されている²⁰⁾。残念ながら、アミノ化ではなくニトロ化が生じるが、得られた複合材料は CNB 添加の場合よりも引っ張り強度が高い。なお、同様のプロセスは、水溶液中の熱的な化学反応を用いても可能である^{21~23)}。しかし、そのためには、 HNO_3 、 $SOCl_2$ 、エチレンジアミンなどの薬剤を添加し、かつ数日間加熱し続けなければならない。SP の場合には、こうした複数の薬剤を投入する必要がなく、かつ数時間で同等の処理が可能となる。このことから、短納期を要求される場合に、SP 処理を採用するメリットを享受できると考えられる。

4. 水中有機分子分解

環境応用技術としての SP 処理に関する研究も数多く取り組まれている。これは水溶液中でプラズマを発生させると、強力な酸化剤である OH ラジカルが生成され、オゾンや過酸化水素では分解できない有機物を分解できるという優位性を持つためである^{24~26)}。その手法として、Fig. 4 に示すような水中放電の他に、液面上の放電や強制的に気泡を導入した気泡内放電など、様々な放電様式が提案されている^{27, 28)}。しかし、どの手法の場合も、処理対象である液体のボリュームに対して、液体とプラズマとの接触面積があまりにも小さいという問題点があった。本節では、筆者らが提案した三次元集積化マイクロソリューションプラズマ (3D IMSP) とその処理効率について紹介する^{29, 30)}。

なお、残念ながら、まだ当該放電方式による難分解性物質の分解には着手していないため、多くの研究機関にて分解効率を比較するときに利用されているメチレンブルーの分解効率を題材にして述べる。

Fig. 7 (a) と 7 (b) は、それぞれ、3D IMSP リアクターの概念図と実機動作中の写真である。十字型のガラス管の中に誘電体の連続多孔体が内包されており、その中心部には高電圧電極が埋め込まれている。この中心電極から放電用ガスが放出されることにより、多孔体の中心から外周に向かって液体と放電用ガスの気泡の混合媒質が流れる。ガラス管の外壁にはメッシュ状の接地電極

Fig. 7. (a) A schematic diagram and (b) a photograph of a 3D IMSP reactor.

が設けてあり、中心電極との間に高電圧パルス電圧が印加される。これにより、液体と接している気泡内で放電が起こる。多孔質体の空孔径によって気泡サイズが小さく抑えられており、小さい複数の泡が液体と接する環境が形成されている。これにより、プラズマ/液界面の面積に対する液体体積の比率を実効的に下げている。発光分光を行ったところ、OHの発光が観測されており、気泡内には放電ガスだけではなく水蒸気が含まれていることを確認している。なお、Fig. 4に示した従来のSPの場合には、ジュール加熱による気泡生成のための電力が別途必要となるのに対し、3D IMSPの場合には、気泡が外部から供給されるため、消費される電力は理想的には放電用のみとなる。

Fig. 8は、波長665 nm近傍に現れるメチレンブルーの吸光度スペクトルのSP処理時間依存性を示した図である^{31~33}。比較のためにArおよびHeを放電ガスとして用いた3D IMSPの場合と、Fig. 4に示した従来のSPを用いた場合の結果を示した。同図から、従来のSPと比べると3D IMSPを用いた方が短時間で吸光度が減少していることがわかる。

なお、3D IMSPと従来のSPが全く異なる放電様式で

Fig. 8. SP-treatment time dependence of absorbance spectra of methylene blue aqueous solution.

Table 1. Degradation efficiency of methylene blue.

	Ar	He	Conv. SP
ΔMB_{10min} (mg)	0.40	0.23	0.048
E (Wh)	5.4	5.6	15
η (mg/Wh)	0.073	0.042	0.0032

あることから、消費電力の帯域を全く同じに揃えることが困難であったため、両者を適切に比較するために、最初の10分間の吸光度の減少量から割り出されるメチレンブルーの分解量をその10分間の消費電力量で規格化した分解効率で比較した。その結果をTable 1に示す。電力量は、オシロスコープによって電圧・電流波形を計測し、それらの積を10分間だけ積分して求めたものである。従来の0D SPの効率と比較すると、3D IMSPの効率は、約1桁高い分解効率となっている。このことは、メチレンブルーの分解の担い手が液体に作用する効率が、従来の0D SPよりも3D IMSPの方が高いことを示している。3D IMSPはジュール加熱による気泡生成が不要であることから、省電力になったことも効率が高くなった原因の一つであるが、筆者はもう一つ重要な効果が潜んでいると考えている。

冒頭で述べたように、プラズマの効果を際立たせようとするならば、プラズマ処理の対象物を液体の表面近傍だけ、もしくは極めて薄い液膜にするのがよいはずである。ここで紹介した3D IMSPの場合にも、放電する気泡の周囲の液体の厚みが全て極薄になるように設計すれば、プラズマの効果が際立つと予想している。現在の装置では、この制御が液体と気体の流れに任せきりとなっており、気泡の周囲の液体環境が必ずしもそのようなようになっていないが、部分的にはそのような領域もできていると考えており、それが処理効率が1桁高くなった原因の一つではないかと考えている。

なお、3D IMSPにおいて、放電ガスとしてArとHeを用いた場合を比較すると、Heを用いた場合の方が効率が悪い。一般に、同じ投入電力でArとHeのプラズマを比較すると、Arの方が電子密度が高い。また、Arの準安定励起原子が H_2O を分解しOHラジカルを生成するのに対し、水のイオン化エネルギーを超える準位にあるHeの準安定励起原子の場合にはそれが期待できない^{34~36}。これらのことが起源となってHeの場合の効率が悪いと考えている。また、Heは高価なガスであることから、Arの方が優位であることは実用的にも都合がよい。なお、SPを用いたメチレンブルーの分解反応過程については、詳しい報告例があまり無いが、光触媒を用いた場合の分解過程とよく似た分解過程となっていることが明らかにされている^{37, 38}。光触媒系においても、

SP の場合と同様に、分解の主たる担い手は OH ラジカルとされている^{39, 40)}。光触媒系と比較したときの SP のメリットの一つとして、導光が不要であるという点を挙げることができる。なお、化学の分野においてよく知られている OH ラジカル生成法として、Fenton 反応を利用したものがある^{41~43)}。電気や光を必要とする SP や光触媒に対して、Fenton 反応はそれらを必要としない、という優位点を有する。しかし、触媒である鉄がヘドロ化するという難点を有する。

5. 大腸菌殺菌、過酸化水素生成

水中有機物分解が可能であるならば、滅菌、殺菌、除菌などの応用も可能となる。筆者らは、大容量化可能な 3D IMSP の可能性を調べるために、水処理プロセスの一つとして大腸菌の殺菌を試みた。大腸菌は、浸透圧によって容易に死滅するため、大腸菌が死滅しない 5 vol.% のグリセロール水溶液中の大腸菌を 3D IMSP によって処理した。印加電圧は 5 kV、20 kHz、パルス幅 2 μ s の矩形波であり、放電用ガスは Ar とした。水温は冷媒中を循環させて 20~30℃ に保った。水溶液中の大腸菌濃度は、 8×10^6 cells/mL とした。

Fig. 9 (a) は、3 分処理前後の水溶液から培養した大腸菌のコロニー形成の状態である。3 分の処理で培養不可能な状態にまで死滅していることがわかる。なお、Control は、無放電で循環のみを行った結果であり、この場合には、死滅していない。近年、菌を含む液体を直接プラズマ処理しなくても、一旦プラズマ処理水 (PTW) やプラズマ処理培地 (PAM) を製造し、それを菌に作用させることにより殺菌もしくは滅菌が可能であ

ることが報告されている^{44~47)}。そこで、筆者らも脱イオン水を 6 分間処理した PTW を調製し、その PTW を使った 5 vol.% グリセロール水溶液に大腸菌を導入する実験を行った。その際、PTW 製造後 30 分以内に使用した場合と、24 時間室温放置した後に使用した場合を比較した。その結果を Fig. 9 (b) に示す。同図から、直接プラズマ処理をしなくとも、PTW でも殺菌が可能であることがわかる。しかし、その後の調査の結果、筆者らの PTW に生成された過酸化水素と同じ濃度の過酸化水素を添加した場合でも、ほぼ同様のことが起こった。他で報告されている PTW や PAM は、過酸化水素等の酸化剤だけでは説明できない殺菌力や有機物分解能力が観測されており、プラズマ独自の効果ではないかと考えられている^{44~47)}。これに対し、筆者らの場合における PTW の効果は、残念ながら、他で報告されているような PTW や PAM のそれとは異なり、単なる過酸化水素水による効果であることが明らかとなった。

なお、細胞が死ぬ形式には、ネクロシスとアポトーシスがあることが判っており^{48, 49)}、前者は細胞組織の受動的な破壊であり、多くの場合、細胞壁の破壊などが伴う。後者は、細胞自身の能動的な自殺であり、細胞内でそれが生きるために伝達されているシグナルに異常をきたすことが原因とされている。本研究における細胞死がどちらに属するのかは現時点では未解明であるが、過酸化水素による細胞死は、多くの場合、酸化ストレスによるアポトーシスであることが報告されている^{50, 51)}。但し、直接プラズマ処理をした場合には、UV 光等による DNA の損傷を起源とするアポトーシスが起こる可能性や^{52~54)}、比較的強いエネルギーのプラズマで処理した際に観測されるネクロシス^{55, 56)}が起こっている可能性がある。

今回のように、殺菌の起源が過酸化水素であるとなると、一般には、プラズマの存在価値が全く無いと判断されることが多い。なぜなら、面倒なプラズマを用いなくても、過酸化水素を買ってくればよいからである。しかし、過酸化水素水を生成するためには、アントラキノン法と呼ばれるプラントレベルの施設が必要となる⁵⁷⁾。そうした施設が近隣に無い場合には、遠方から過酸化水素を輸送する必要がある、場合によっては海外から輸入することになる。これに対し、電気と水さえあればよい本方式は、太陽電池等を独立電源としたオンサイト・オンデマンド型の過酸化水素生成法となっていると考えられ、その生成効率が向上できれば、実用可能ではないかと考えている。なお、最近報告された Liu 等による DC 放電方式の 1.74 mg/Wh と比較すると⁵⁸⁾、残念ながら、現時点の筆者らの効率は 0.56 mg/Wh という劣った結果

Fig. 9. (a) *E. coli* colonies cultured from *E. coli*-containing aqueous solution after circulating without discharge plasma (control) and with 3D IMSP. (b) *E. coli* colonies cultured after adding 3D IMSP-treated water.

となっており、生成効率の向上が望まれる。

6. マイクロバブルの援用

3D IMSP は、従来の点放電型の SP と比較すると、メチレンブルーの分解効率が約一桁高いという特徴をもっている。しかし、3D IMSP は、一つの気泡の周囲が、全体的、もしくは部分的に水で覆われるため、水の導電率が高くなると、気泡に印加されるべき電圧が導電性の水によって短絡されることになる。従って、高導電率の水を処理対象としたときに放電開始と維持をすることが困難となる⁵⁹⁾。これは、3D IMSP を適用できる水の種類を限定するものとなっていた。例えば、今中等によって発見された超好熱菌は、廃棄バイオマスを食料とした代謝時に水素を連続発生することが知られているが、同時に自身を死滅させる要因となる酢酸も発生する^{60, 61)}。この菌は海水中に存在するため、導電率が海水程度（約 50 mS/cm）の液体中で難分解性物質の代表的物質として知られている酢酸を分解する必要がある。残念ながら現時点では、この導電率の液体を用いて 3D IMSP を動作させることは不可能である。

そこで筆者らは、3D IMSP が適用できる導電率の範囲をより広範囲にするために、近年入手が容易となったマイクロバブルの援用を検討した。マイクロバブルの気泡は絶縁性の気体であることから、マイクロバブルを処理対象の水に混在させることにより、水の導電率を実効的に下げる効果が期待される。用いた実験装置は、先述の 3D IMSP 液体循環系にマイクロバブル発生器（Hack UFB FB11）を設けた構造になっている。なお、現時点では、マイクロバブルの密度や径などの詳細な特性は明らかにはなっていないが、処理対象の液体をマイクロバブル発生器に通過させることにより白濁した液体となる。

Fig. 10 は異なる導電率の水を対象としたときに、マイクロバブルの有無が 3D IMSP の放電状態にどのような影響を及ぼすかを観察した結果である。マイクロバブルが無い従来の 3D IMSP の場合には、水の導電率が

Fig. 10. Discharge characteristics in a 3D IMSP reactor with and without micro bubbles.

Fig. 11. Effects of micro bubbles on discharge ignition and sustain voltage of 3D IMSP.

200 $\mu\text{S/cm}$ を越えると放電開始が不可能となる。一方、マイクロバブルが有る場合には、500 $\mu\text{S/cm}$ まで放電が可能となった。まだ 50 mS/cm の液体で放電できるところまで到達していないが、マイクロバブル援用法の最適化や多孔質電極構造の最適化によって目標を達成したいと考えている。

なお、水の導電率が 200 $\mu\text{S/cm}$ 以下であれば、バブルの有無に関わらず放電が可能である。そのようなときの放電状態がマイクロバブルの有無によってどのように異なるかを放電開始電圧と維持電圧を指標として調べた。その結果を Fig. 11 に示す。同図から、マイクロバブルが有る場合の方が、若干ではあるが、放電開始電圧と維持電圧が低く抑えられていることがわかる。これは、同じ処理を行う際に、消費電力を抑制できる可能性があることを示している。なお、こうしたマイクロバブル援用による放電開始電圧と維持電圧の低下は、ナノパルスを用いた水中放電においても観測されており、この場合には、10 kV 程度の電圧低下が実現されている⁶²⁾。

7. ナノ材料合成

これまでの節では、プラズマから提供される破壊的な因子が利用されていた。これに対し、建設的な因子を利用することもできる。その一例として、多くの研究者によって報告されているナノ粒子の合成を挙げることができる^{63~69)}。初期の頃は、Au, Ag, Pt などの還元されやすい金属のナノ粒子に関する報告が主であったが、その後、様々な電解質原料を用いることにより、磁性材料やバイメタルのナノ粒子の合成に関する報告がなされている^{12, 70~74)}。しかし、多くの研究例が液面上や液中の小さな放電を利用するものであり、合成効率はあまりよくないと考えられる。そこで筆者らは、大容量化が可能な先述の 3D IMSP による金ナノ粒子の合成を試みた⁵⁹⁾。

Fig. 12. (a) Time evolution of HAuCl_4 aqueous solution treated with 3D IMSP. (b) A transmission electron microscope image of nanoparticles in aqueous solution after the treatment.

Fig. 12 (a) は、 HAuCl_4 水溶液を 3D IMSP によって処理した結果である。水溶液の色が処理時間とともに赤紫色に変化しており、金ナノ粒子を含むことを示している。また、**Fig. 12 (b)** は、得られた水溶液を乾燥したものを透過電子顕微鏡にて観察した結果であり、ナノサイズの粒子が形成されている。観測された粒子が金であることはエネルギー分散型 X 線分光によって確かめた。残念ながら、ナノ粒子の粒径分散がかなり大きい、本稿の最後の節で述べる手法を用いると、この分散の抑制が可能となる。金属系のナノ粒子の合成は、水溶液中で電離している原料イオンが還元され、固体として析出するというメカニズムで一般には説明されている。プラズマを用いた場合には、液面と陰極の間で放電したときにナノ粒子が効率良く合成されることから、一般にはプラズマからの電子が還元反応に寄与しているとされている^{68, 69, 75)}。但し、実験系によっては、液面と陽極との間の放電でもナノ粒子合成が可能であることが報告されている。この場合、還元の手として、水素原子、水素分子、過酸化水素、液中で二次的に発生する水和電子が想定されている^{13, 66, 69)}。

金属系ナノ粒子の合成は、溶液化学反応だけでも可能であるため、プラズマを用いる場合には明確な付加価値が必要となる。初期の頃は、還元剤不要や高速合成という点がメリットとして挙げられていた。しかし、それだけではメリットとして弱い。そのため、近年では、プラズマで無ければ絶対にできないというメリットとして、通常の溶液反応では極めて困難な組成のバイメタル等を狙った研究が進められている^{73, 74)}。

こうした金属系ナノ粒子以外にも、液中プラズマならではの特徴をつかんだ応用例として、SP を用いた窒素ドーピンググラフェンの合成に関する取り組みがある。窒素ドーピンググラフェンは、燃料電池用触媒として注目さ

れているが、グラフェンのどこに窒素を入れても機能するわけではない。触媒として機能させるためには、ピリジン型窒素と呼ばれる特定のサイトに窒素をドーピングする必要がある。従来の窒素ドーピングは、既にあるグラフェンに対して窒素をドーピングする。この場合、グラフェンの骨格の一部を破壊しなければならないことや、特定のサイトに窒素ドーピングするのが困難という課題を有している。これに対し、石崎・齋藤等は、原料としてベンゼン環の中の所定の箇所に窒素が組み込まれている原料分子を用いた SP プロセスにより、所望のドーピング状態を実現しようとしている⁷⁶⁾。

8. 成膜とエッチング

液体が関与する SP プロセスでは、これまでの節で紹介してきたように、液体の浄化や液体中に分散したナノ物質の合成、ナノ物質の表面処理のように、液体中での体積的なプロセスがほとんどである。これに対し、従来のプラズマプロセスでよく知られている成膜^{4, 77~80)}やエッチング⁸¹⁾などへの応用につながる報告例は極わずかしかない。

成膜応用に関しては、単純な還元反応による液面上での金属箔の析出がある。しかし、Gubkin が初めて銀箔を析出した 1887 年以降⁴⁾、100 年以上を経ているにも関わらず液面上でのプラズマ援用薄膜形成に関する報告例がほとんど無い。これは、研究者にとってそれが魅力的でないからであろう。エッチング応用に関しては、レジストの超高速アッシングがマイクロ波励起の水中プラズマによって実現されている⁸¹⁾。

本節では、これまで報告例の無かったナノ粒子含有重合薄膜という還元と重合が同時に起こるような系について紹介する。一般に、液中プラズマを用いたナノ粒子等の合成プロセスでは、原料分子（もしくはイオン）を含

む液中での放電をすることによって、還元または酸化の過程を経てナノ粒子が合成される。金ナノ粒子合成の場合には、水溶液中でイオン化している HAuCl_4 が還元されて金ナノ粒子が合成されるとされている。その際、一般には、生成直後のナノ粒子の凝集防止のために保護剤を添加する^{64~66, 82, 83)}。これにより、液中に分散した金ナノ粒子が合成される。

これに対し、筆者らは、プラズマとして「液中」ではなく「液面上」での放電によるプラズマを用いた場合に、液中に分散した金ナノ粒子が形成されるのではなく、金ナノ粒子が分散した保護剤由来の重合薄膜が液面上に形成されることを見出した⁸⁴⁾。現時点では、このような薄膜の具体的な用途を見いだせずにいるが、金ナノ粒子が分散した生分解性重合膜は、ガン患部に付着して近赤外レーザを照射することでガン治療に利用できることが報告されている⁸⁵⁾。

用いた気液界面リアクターの概念図を Fig. 13 に示す。このリアクターは、液体が片方の電極としての役割を担う DBD 装置である。プラズマ処理の対象となる溶液は、0.3 mM の HAuCl_4 水溶液 75 mL と、10 wt.% のゼラチンを含んだ水溶液 1.5 mL を混合した溶液である。前者が金ナノ粒子の原料となり、後者が薄膜の原料となる。アルゴンを放電ガスとして液面上にプラズマを発生させると、上部電極の直下の液面上に紫色の薄膜が形成される。その直径は、放電時間とともに増加するが、上部電極の金属電極の直径程度で飽和する。10 分の放電を終えた後の状態を Fig. 14 に示す。放電中の薄膜は、DBD 領域に捕獲されていることから、何らかの静電的な力で薄膜の位置が固定されていると考えている。また、形成された薄膜の周辺の方が濃い色になっており、中心部よりも周辺の方が厚いという特徴を有する。この原因はまだ未解明であるが、水平方向の直径増大という成長様式がある時点で制限されると、縦方向に成長せ

Fig. 13. Schematic diagram of the reactor to generate DBD on the liquid surface.

Fig. 14. A gold-nanoparticle-embedded film synthesized on the liquid surface.

るを得なくなるためではないかと考えている。

得られた膜は、ゼラチンが熱によってゲル化したものとは異なっており、架橋された湯葉のような状態であった。そのため、分析の際には、ガラス基板やシリコン基板ですくい上げたサンプルを分析した。そのサンプルを紫外可視吸収分光、赤外吸収分光、エネルギー分散型 X 線分光、および走査透過電子顕微鏡によって調べたところ、金ナノ粒子を含有するゼラチン重合体であることがわかった。

なお、この膜を走査透過電子顕微鏡で観測すると、異なる二つのタイプの明視野像が得られる。一つは、ここでは示していないが、Fig. 12 (b) とほぼ同等の粒径分布の像であった。この結果は、筆者らをかなり落胆させた。なぜなら、液面上で薄膜にナノ粒子を埋め込むという面倒なことをする意義が全く無いからである。しかし、Fig. 15 のような明視野像も発見された。この写真からわかるように、イクラのように粒径の揃ったナノ粒子がアモルファスのマトリクス中にかなりの密度で捕獲されている。この部分は、バックグラウンドがかなり濃いことから、アモルファス状の重合膜がかなり厚く成長した部分ではないかと考えている。現時点では、膜全体でこ

Fig. 15. A scanning transmission electron microscope image of a thin film with embedded gold nanoparticles.

Fig. 16. A model to explain the size-regulation of gold nanoparticles embedded in a synthesized film.

のような状態にはなっていないが、現在そのメカニズムを推定し、全域でこのようなことを引き起こすための方策を検討中である。

Fig. 16 は現在検討中のメカニズムを示したものである。プラズマと接する液面直下では、ゼラチンの重合反応による膜の成長と金イオンの還元によるナノ粒子形成が同時進行している。膜成長のフロントエンドで還元生成されたナノ粒子は、膜の成長によってすぐさま膜に捕獲されることになる。捕獲されないナノ粒子もあると推測されるが、プロセス中の液体の色は透明を維持しており、液体中に分散するナノ粒子の割合は極めて少ないと考えている。なお、同図では成膜中に顕著であった水平方向の膜成長しか描かれていないが、垂直方向についても同様の機構が働くと考えている。膜に捕獲されるナノ粒子の密度は、還元速度と膜成長速度の兼ね合いで決まり、それは液面に接するプラズマの特性によって左右されると考えられる。このメカニズムが正しければ、本稿の冒頭で述べた「プラズマの状態がかなり顕著にプロセス結果に反映される」というプロセスが構築されたことになる。部分的に Fig. 15 に示すような状況が生まれる起源として、筆者らは局所的なストリーマ放電の寄与が関係していると考えている。なお、今回のように膜形成はされていないが、SP によるゼラチン重合に関する報告例はあり、そこでは SP から供給される OH ラジカルが重合の担い手であるとされている⁸⁶⁾。従って、還元反応を支配する水素原子もしくは電子と、OH ラジカルの寄与を制御することで膜質の制御ができるのではないかと考えている。

9. ま と め

液体と接触したプラズマを用いる材料プロセスでは、プラズマはプラズマ/液体界面での一次過程を開始するトリガーとして重要な役割を果たす。このトリガーとし

ての直接的な影響は、液体全体に及ぶわけではなく、液面直下の極めて薄い領域にしか及ばない。にも関わらず、現在までに提案されている材料プロセスの多くは、プラズマ/液体界面を使うのではなく、むしろ、プラズマの直接的な影響が届かないバルク液体の中の反応を利用している場合が多い。このようにプラズマが単なるトリガーとなってしまっているにも関わらず、他の方法との差別化が可能なのは、プラズマを用いることにより、活性種をその場で効率良く生成できるからであると考えられる。一方、本稿の最後で紹介した液面上の薄膜形成は、まさに液面直下だけを利用した材料プロセスとなっている。そこでは、ナノ粒子合成とその捕獲によるサイズ凍結という興味ある現象が示唆されており、これまでバルク液体中での反応が支配的であった液体関与プラズマ材料プロセスの新しい可能性を拓くものではないかと考えている。

謝 辞

本研究の一部は、科学研究費補助金（課題番号 21110003, 24540540, 15H03585, 15K13391）の助成金を受けたものである。

文 献

- 1) W. Elenbaas : "The High Pressure Mercury Vapour Discharge" (North Holland Pub. Co., Amsterdam, NL, 1951) Chap. 1.
- 2) N. Saito, J. Hieda, C. Miron and O. Takai : *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.* **58**, 810 (2007). (in Japanese).
- 3) M. Faraday : "Faraday's Diary. Being the Various Philosophical Notes of Experimental Investigation made by Michael Faraday. Vols. I-VII" (HR Direct, Riverton, UT, 2008).
- 4) J. Gubkin : *Ann. Phys.* **268**, 114 (1887).
- 5) A.R. Denaro and A. Hickling : *J. Electrochem. Soc.* **105**, 265 (1958).
- 6) A. Hickling and M.D. Ingram : *Trans. Faraday Soc.* **60**, 783 (1964).
- 7) T. Cserfalvi, P. Mezei and P. Apai : *J. Phys. D* **26**, 2184 (1993).
- 8) T. Cserfalvi and P. Mezei : *Fresenius' J. Anal. Chem.* **355**, 813 (1996).
- 9) P. Mezei and T. Cserfalvi : *Appl. Spectrosc. Rev.* **42**, 573 (2007).
- 10) P. Mezei and T. Cserfalvi : *Sensors* **12**, 6576 (2012).
- 11) C. Richmonds, M. Witzke, B. Bartling, S.W. Lee, J. Wainright, C.-C. Liu and R.M. Sankaran : *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 17582 (2011).
- 12) N. Shirai, T. Yoshida, S. Uchida and F. Tochikubo : *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 076201 (2017).
- 13) N. Shirai, S. Uchida and F. Tochikubo : *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 046202 (2014).

- 14) H. Kurafuji and K. Suda : *Annals of the CIRP* **16**, 415 (1968).
- 15) R. Wüthrich : “Micromachining Using Electrochemical Discharge Phenomenon” (William Andrew, Oxford, UK, 2009) Chap. 1-2.
- 16) H. Hargitai and I. Rácz : “Polymer Composites Volume 1 : Macro- and Microcomposites” (Wiley-VCH, Weinheim, DE, 2012) Chap. 23.
- 17) H. Yang, Q. Zhang, M. Guo, C. Wang, R. Du and Q. Fu : *Polym.* **47**, 2106 (2006).
- 18) J. Yang, J. Xiao, J. Zeng, L. Bian, C. Peng and F. Yang : *Fibers Polym.* **14**, 759 (2013).
- 19) J. Hieda, T. Shirafuji, Y. Noguchi, N. Saito and O. Takai : *J. Jpn. Inst. Met. Mater.* **73**, 938 (2009). (in Japanese)
- 20) T. Shirafuji, Y. Noguchi, T. Yamamoto, J. Hieda, N. Saito, O. Takai, A. Tsuchimoto, K. Nojima and Y. Okabe : *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 125101 (2013).
- 21) B.N. Khare, P. Wilhite, R.C. Quinn, B. Chen, R.H. Schingler, B. Tran, H. Imanaka, C.R. So, C.W. Bauschlicher, Jr. and M. Meyyappan : *J. Phys. Chem. B* **108**, 8166 (2004).
- 22) G.X. Chen, H.S. Kim, B.H. Park and J.S. Yoon : *Polymer* **47**, 4760 (2006).
- 23) Z. Špitalský, L. Matějka, M. Šlouf, E.N. Konyushenko, J. Kovárová, J. Zemek and J. Kotek : *Polym. Compos.* **30**, 1378 (2009).
- 24) N. Takeuchi, M. Ando and K. Yasuoka : *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 116201 (2015).
- 25) K. Yasuoka, K. Sasaki and R. Hayashi : *Plasma Sources Sci. Technol.* **20**, 034009 (2011).
- 26) H. Katayama, H. Honma, N. Nakagawa and K. Yasuoka : *IEEE Trans. Plasma Sci.* **37**, 897 (2009).
- 27) P. Bruggeman and C. Leys : *J. Phys. D* **42**, 053001 (2009).
- 28) T. Shirafuji, N. Saito, O. Takai, F. Tochikubo, K. Yasuoka, T. Kaneko, T. Ishijima, K. Takahashi, N. Takeuchi and N. Shirai : *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.* **34**, 547 (2013). (in Japanese).
- 29) T. Shirafuji and A. Nakamura : *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **38**, 321 (2013).
- 30) T. Shirafuji, A. Nomura and Y. Himeno : *Plasma Chem. Plasma Process.* **34**, 523 (2014).
- 31) T. Shirafuji and Y. Himeno : *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 11NE03 (2013).
- 32) T. Shirafuji, Y. Himeno, N. Saito and O. Takai : *J. Photopolym. Sci. Technol.* **26**, 507 (2013).
- 33) A. Nomura, Y. Himeno, K. Tanaka and T. Shirafuji : *Plasma Phys. Technol.* **1**, 147 (2014).
- 34) T. Shirafuji, Y. Ogura and Y. Himeno : *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 010211 (2014).
- 35) T. Shirafuji and T. Murakami : *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 01AC03 (2015).
- 36) Y. Himeno, Y. Ogura and T. Shirafuji : *J. Phys. Conf. Ser.* **518**, 012021 (2014).
- 37) T. Shirafuji, Y. Ishida, A. Nomura, Y. Hayashi and M. Goto : *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 06HF02 (2017).
- 38) T. Shirafuji, A. Nomura, Y. Hayashi, K. Tanaka and M. Goto : *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 01AH02 (2016).
- 39) A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard and J.-M. Herrmann : *Appl. Catal., B* **31**, 145 (2001).
- 40) R.G. Chaudhuri and S. Paria : *Dalton Trans.* **43**, 5526 (2014).
- 41) H.J.H. Fenton : *Proc. Chem. Soc.* **9**, 113 (1893).
- 42) H.J.H. Fenton : *J. Chem. Soc. Trans.* **65**, 899 (1894).
- 43) E. Rosales, M. Pazos, M.A. Longo and M.A. Sanromán : *Chem. Eng. J.* **155**, 62 (2009).
- 44) S. Ikawa, A. Tani, Y. Nakashima and K. Kitano : *J. Phys. D* **49**, 425401 (2016).
- 45) P. Lukes, E. Dolezalova, I. Sisrova and M. Clupek : *Plasma Sources Sci. Technol.* **23**, 015019 (2014).
- 46) H. Tanaka, M. Mizuno, K. Ishikawa, K. Takeda, K. Nakamura, F. Utsumi, H. Kajiyama, H. Kano, Y. Okazaki, S. Toyokuni, S. Maruyama, F. Kikkawa and M. Hori : *IEEE Trans. Plasma Sci.* **42**, 3760 (2014).
- 47) T. Adachi, H. Tanaka, S. Nonomura, H. Hara, S. Kondo and M. Hori, *Free Radical Biol. Med.* **79**, 28 (2015).
- 48) S. Elmore : *Toxicol. Pathol.* **35**, 495 (2007).
- 49) G. Majno and I. Joris : *Am. J. Pathol.* **146**, 3 (1995).
- 50) M. Schieber and N.S. Chandel : *Curr. Biol.* **24**, R453 (2014).
- 51) J. Navarro-Yepes, M. Burns, A. Anandhan, O. Khalimonchuk, L.M. del Razo, B. Quintanilla-Vega, A. Pappa, M.I. Panayiotidis and R. Franco : *Antioxid. Redox Signal.* **21**, 66 (2014).
- 52) W.P. Roos and B. Kaina : *Cancer Lett.* **332**, 237 (2013).
- 53) W.P. Roos and B. Kaina : *Trends Mol. Med.* **12**, 440 (2006).
- 54) B. Kaina : *Biochem. Pharmacol.* **66**, 1547 (2003).
- 55) E. Stoffels, A.J.M. Roks and L.E. Deelman : *Plasma Process. Polym.* **5**, 599 (2008).
- 56) I.E. Kieft, D. Darios, A.J.M. Roks and E. Stoffels : *IEEE Trans. Plasma Sci.* **33**, 771 (2005).
- 57) J.M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva and J.L.G. Fierro : *Angew. Chem., Int. Ed.* **45**, 6962 (2006).
- 58) J. Liu, B. He, Q. Chen, J. Li, Q. Xiong, G. Yue, X. Zhang, S. Yang, H. Liu and Q.H. Liu : *Nature Sci. Rep.* **6**, 38454 (2016).
- 59) T. Shirafuji, J. Ueda, A. Nakamura, S.-P. Cho, N. Saito and O. Takai : *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 126202 (2013).
- 60) T. Imanaka : *J. Environ. Biotechnol.* **9**, 65 (2009). (in Japanese).
- 61) T. Kanai, H. Imanaka, A. Nakajima, K. Uwamori, Y. Omori, T. Fukui, H. Atomi and T. Imanaka : *J. Biotechnol.* **116**, 271 (2005).
- 62) K. Tachibana and T. Shirafuji : *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **35**, 81 (2010).
- 63) C. Richmonds and R.M. Sankaran : *Appl. Phys. Lett.* **93**, 131501 (2008).

- 64) J. Hieda, N. Saito and O. Takai : *J. Vac. Sci. Technol., A* **26**, 854 (2008).
- 65) N. Saito, J. Hieda and O. Takai : *Thin Solid Films* **518**, 912 (2009).
- 66) M.A. Bratescu, S.-P. Cho, O. Takai and N. Saito : *J. Phys. Chem. C* **115**, 24569 (2011).
- 67) Q. Chen, T. Kaneko and R. Hatakeyama : *Chem. Phys. Lett.* **521**, 113 (2012).
- 68) R. Akolkar and R.M. Sankaran : *J. Vac. Sci. Technol., A* **31**, 050811 (2013).
- 69) Q. Chen, J. Li and Y. Li : *J. Phys. D* **48**, 424005 (2015).
- 70) M. Tokushige, A. Matsuura, T. Nishikiori and Y. Ito : *J. Electrochem. Soc.* **158**, E21 (2011).
- 71) M. Tokushige, T. Nishikiori, M.C. Lafouresse, C. Michioka, K. Yoshimura, Y. Fukunaka and Y. Ito : *Electrochim. Acta* **55**, 8154 (2010).
- 72) M. Tokushige, T. Nishikiori and Y. Ito : *Russ. J. Electrochem.* **46**, 619 (2010).
- 73) Y.-G. Jo, S.-M. Kim, J.-W. Kim and S.-Y. Lee : *J. Alloys Compd.* **688**, 447 (2016).
- 74) S.-M. Kim, A.-R. Cho and S.-Y. Lee : *J. Nanopart. Res.* **17**, 284 (2015).
- 75) M. Tokushige, T. Yamanaka, A. Matsuura, T. Nishikiori and Y. Ito : *IEEE Trans. Plasma Sci.* **37**, 1156 (2009).
- 76) G. Panomsuwan, S. Chiba, Y. Kaneko, N. Saito and T. Ishizaki : *J. Mater. Chem. A* **2**, 18677 (2014).
- 77) J. Janek, M. Rohnke, M. Pöoeth and S.A. Meiss : “Electrodeposition from Ionic Liquids” (Wiley-VCH, Weinheim, 2008) Chap. 10, p. 259.
- 78) H. Furusho, D. Miyamoto, Y. Nagasaki, K. Kitano and S. Hamaguchi : *J. Photopolym. Sci. Technol.* **20**, 229 (2007).
- 79) H. Furusho, K. Kitano, S. Hamaguchi and Y. Nagasaki : *Chem. Mater.* **21**, 3526 (2009).
- 80) T.-J. Wu, C.-Y. Chou, C.-M. Hsu, C.-C. Hsu, J.-Z. Chen and I.-C. Cheng : *RSC Adv.* **5**, 99654 (2015).
- 81) T. Ishijima, K. Nosaka, Y. Tanaka, Y. Uesugi, Y. Goto and H. Horibe : *Appl. Phys. Lett.* **103**, 142101 (2013).
- 82) H. Heinz, C. Pramanik, O. Heinz, Y. Ding, R.K. Mishra, D. Marchon, R.J. Flatt, I. Estrela-Lopis, J. Llop, S. Moya and R.F. Ziolo : *Surf. Sci. Rep.* **72**, 1 (2017).
- 83) M.C. Daniel and D. Astruc : *Chem. Rev.* **104**, 293 (2004).
- 84) T. Shirafuji, Y. Nakamura, S. Azuma, N. Sotoda and T. Isshiki : *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 0102BE (2018).
- 85) A.K. Rengan, A.B. Bukhari, A. Pradhan, R. Malhotra, R. Banerjee, R. Srivastava and A. De : *Nano Lett.* **15**, 842 (2015).
- 86) I. Prasertsung, S. Damrongsakkul and N. Saito : *Plasma Process. Polym.* **10**, 792 (2013).