特集：これからの表面処理

ソリューションプラズマ材料プロセッシング

齋藤永宏^{*,**}, 稗田純子^{*}, Camelia Miron^{*}, 高井 治^{**,***}^{*}名古屋大学 大学院工学研究科(〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)^{**}JST-CREST(〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)^{***}名古屋大学 エコトピア科学研究所(〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)

Solution Plasma Materials Processing

Nagahiro SAITO^{*,**}, Junko HIEDA^{*}, Camelia MIRON^{*} and Osamu TAKAI^{**,***}^{*}Graduate School of Engineering, Nagoya University (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603)^{**}CREST, JST (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603)^{***}EcoTopia Science Institute, Nagoya University (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603)**Keywords** : Solution Plasma Processing, Nanomaterials, Nanoparticles, Surface Modification

1. 緒 言

「プラズマ材料科学」の分野は、日本の戦後復興から現在に至るまで、日本の基幹産業を一貫して支えてきた。たとえば、鉄鋼産業、造船産業、自動車産業において溶接技術は必要不可欠であり、薄膜プロセス技術、エッチング技術は、現在の半導体産業において同様の位置づけにある。これらの技術は、すべて「プラズマ材料科学」の学問体系の範疇にある。「プラズマ材料科学」が実用化してきたこれらの技術をプラズマ生成状態から分類すると減圧下および大気圧下のプラズマであり、いずれも気相中に生成できる状態を主として利用してきた。

近年、当該分野において、液中で生成するプラズマ(「ソリューションプラズマ」と呼ぶ)を、21世紀の「プラズマ材料科学」のコア技術とし研究を進めていく動向が、世界的に起きようとしている。これは、ソリューションプラズマが、気相中のプラズマとは異なった物理および化学を有しているためである。たとえば、ソリューションプラズマは、超臨界状態を含む溶媒に取り囲まれた空間にて発生し、「高エネルギー状態」を溶媒に閉じ込めるという「閉鎖系の物理」が実現している。しかし、これに代表されるようなソリューションプラズマの物理および化学は、当該分野における未踏領域として存在している。今世紀を支える新しいプラズマ材料技術としてソリューションプラズマを利用していくためには、その基礎科学を解明し、高度に制御できるよう展開していく必要がある。

従来、液中プラズマプロセスは、金属の溶接・切断などの加工技術として利用されてきた。このプラズマは熱平衡プラズマの一種であるアーク放電に分類され、6000 Kあるいはそれ以上にもなる熱を材料加工のエネルギー源として利用している。これに対して、近年では直流パルス電源などの開発

が進み、非平衡プラズマなどを含むさまざまな液中プラズマの形成が可能となってきた¹⁾。また、レーザー、マイクロ波、高周波を利用した液中プラズマの形成およびその反応場の創成も進められている^{2)~4)}。このような多種多様な液中プラズマの中で、特に、液中非平衡低温プラズマは、高度材料プロセス設計が重要となるナノ材料創製分野において、最も有望な反応場として期待できる。

類似のプロセスとして、しばしば比較されるグロー放電電解(Glow Discharge Electrolysis, GDE)⁵⁾においても、低温プラズマ相と液相の界面を通し、液相中に多様な化学反応を誘導することができる。低温プラズマ相と液相の界面が存在するという意味においては、液中プラズマとその反応場の性質を異にするようには見えない。しかし、プラズマが「液体に接すること」と「液中にあること」の間には、物理および化学的には極めて大きな違いがある。ソリューションプラズマは、図1に示すように、電子移動も含むさまざまな物質移動をともなう液体とプラズマ間における一種の連成運動によ

図1 ソリューションプラズマの概念図

り、系全体としてその安定性を維持している。この運動のため、プラズマ相・液相界面では、極めて動的な物質移動が実現しており、物質移動律速下にはない高速反応が実現している。一方、GDEにおいては、プラズマ・液相界面の物質移動は静的であり、物質移動律速下に特徴的な反応が進行する。つまり、ソリューションプラズマのイメージ化に際し重要な点は、その現象をプラズマ相および液相を含む系全体の運動として眺め、その運動と化学反応が協調しているという点を正確に理解することである。

表1に、直流パルス電源を用いて発生できる液中プラズマとその特徴をまとめた。本報で紹介する「ソリューションプラズマ」は、従来の液中プラズマに対し、高周波数で電圧を印加していることを特徴としている。これにより、液中で非平衡低温プラズマの形成が実現し、また、プラズマ相を囲む液体の膨張・圧縮運動とプラズマ相が連動することができる。筆者らは、動的な物質移動界面を有し、かつ、非平衡低温プラズマである「ソリューションプラズマ」を反応場として用い、新しいナノ材料合成プロセスに関する研究を進めている。本報では、ソリューションプラズマ反応場と金ナノ微粒子合成への応用に関する現況を紹介する。

2. 実験条件

2. 1 ソリューションプラズマの発生

本研究で用いるソリューションプラズマ発生装置の概略図を図2に示す。溶液中に2本のタングステン電極(直径5 mm)を設置した。タングステンは融点が3695 Kと高く、電子放出材として、しばしば用いられる。本システムの場合、二つの電極の空間配置および材質ともに同等・同質であり、物理的には平等電極を用いた放電現象と記述することができる。これらの電極に対し、パルス電源(栗田製作所製 MPS-06 K-01 C 特注)を用い、マイクロ秒パルス電圧を印加した。溶液は、超純水150 mLに塩化カリウムを加え、導電率を500 μ S/cmに調整したものを使用した。塩化カリウムを加えることにより、イオン導電に起因する温度上昇が活発化し、放電開始電圧を低減することができる。プラズマ発生条件は、パルス幅を2 μ s、パルス周波数を15 kHz、1次側電圧値を150 Vとした。1次側電圧は、誘導コイルの巻き数比に対応し、2次側電圧としては最大16倍になる。本電源では、電力一定になるため、電圧の増大にともない、電流は減少する。

このモードを採用することにより、アーク放電することなく液中でグロー放電を安定に維持することができる。電圧印加時の端子間の電流・電圧出力波形図を、オシロスコープ(Tektronix 製 TDS 2002)により計測した。また、ソリューションプラズマ中での化学活性種の分析をおこなうため、分光装置(AvaSpec/3648-USB 2)を用いて、時間分解プラズマ発光分光分析を行った。

2. 2 金ナノ微粒子合成

原料には0.15 mM 塩化金酸水溶液150 mLを用いた。ナノ微粒子の保護剤としてのゼラチンを添加する場合、10 wt%ゼラチン水溶液を上記塩化金酸水溶液に3 mL加えた。最後に、塩化カリウムを加え、溶液の導電率を500 μ S/cmに調整し、溶液中でソリューションプラズマを発生させた。放電後の溶液の吸光度を紫外可視吸収分光(UV-visible absorption spectrum, UV-Vis : Shimadzu/UV 3600)により測定した。また、ナノ微粒子を透過型電子顕微鏡(Transmission electron microscope, TEM : JEOL/JEM 2500 TS)を用いて観察した。

3. 実験結果

ソリューションプラズマ発生の様子を図3に示す。電圧増大にともない、各電極近傍にのみ放電がみられる状態から、電極間を放電が短絡する状態へと移行していく。これらの放

図2 ソリューションプラズマ発生装置

表1 直流パルス電源を用い発生できる液中プラズマとその特徴

Parameter	Value		
	Solution plasma(This Work)	Pulsed corona	Pulsed arc
Operating frequency	10^3-10^5 Hz	10^2-10^3 Hz	$10^{-2}-10^{-3}$ Hz
Peak current	$10^{-1}-10$ A	$10-10^2$ A	10^3-10^4 A
Peak voltage	10^2-10^4 V	10^4-10^6 V	10^3-10^4 V
Voltage rise	$10^{-8}-10^{-9}$ s	$10^{-7}-10^{-9}$ s	$10^{-5}-10^{-6}$ s
Pressure wave generation	Weak	Weak to moderate	Strong
UV generation	Weak	Weak to moderate	Strong
Generation of H ₂ O ₂	Large amount	Large amount	Small amount
Ratio of Emission Intensity (I _{OH} /I _{Hα})	<1	<1	>1

図3 ソリューションプラズマの発生の模様

電は、人間の目には連続的な紫色の発光として映る。しかし、パルス電源を用いているため、実際の放電は断続的な放電である。以下に、本放電現象がどのように進行するのかについて、簡単に述べる。

(i) パルス電圧印加により、局所的なジュール熱が発生し、 H_2O (l) および溶存 O_2 の気化が生じ、ミクロな気泡が多数発生する。

(ii) 電極間が一定密度の気泡により充填されたとき絶縁破壊が生じ、短時間の内にプラズマで短絡される。

(iii) プラズマ発生にともない、電流が急激に増大し、プラズマ領域は膨張する。一方、電源システムは、電流の増大にともない、電力を一定に維持するよう電圧を低下させる。このため、膨張していたプラズマは、収縮の方向に反転する。

(iv) (iii)の状態を周期的に繰り返すことにより、プラズマ

は膨張・収縮を繰り返す。この運動は、液体側の運動とも連動する。この練成運動は、プラズマ相と液相間での電子等も含む物質移動を促し、系全体としての安定条件のもと振動する。

図4に、放電前と放電中の電流・電圧特性を示す。(iv)で述べたように、電流および電圧の振動現象が確認できる。ここでの、電流と電圧を乗算することにより、電力(エネルギー量)が算出できる。このエネルギー量と溶液側に散逸するエネルギーの和が投入エネルギーとなる。つまり、溶液側への散逸エネルギーも時間に対して振動していることになる。さらに、この紫色に見えるプラズマの状態を確認するため、プラズマ発光分光分析を行った。その結果を図5に示す。この分析結果より、 $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ プラズマとなっていることがわかる。原子状酸素は、溶存酸素に起因しており、脱気すること、あるいは、希ガスをバブリングすることにより、その強度は著しく低下する。得られたスペクトルからは、OH ラジカルが、H ラジカル量に比べて著しく低いことがわかる。これは、励起状態にある OH ラジカルの会合反応や他の分子とのエネルギー移動反応などの速度定数が大きく、最終的に H_2O_2 やその他の反応生成物となるためである。たとえば、溶液中に鉄2価イオンを含む系では、ソリューションプラズマ中の OH ラジカルはフェントン反応を経由し、自己増幅的に OH ラジカルを増加する。このように、ソリューショ

図4 ソリューションプラズマにおける電流・電圧特性

図5 ソリューションプラズマ中の発光分光分析

ンプラズマ中の化学活性種は、溶液の状態に極めて敏感であり、協調的である。一方、溶液制御により、原子状酸素およびOHラジカルの量を制御することができる。このような発想は、電気化学プロセスにたずさわる研究者の方と、極めて近い視点と言えるかもしれない。ソリューションプラズマを利用する材料プロセッシングの観点からは、H/OH比およびH/O比を制御することが、最も肝要となる。しかし、ここであげたプラズマ発光分光分析では、ソリューションプラズマ反応を断片的に眺めたに過ぎない。実際には、溶液側との物質移動や反応が進んでおり、プラズマ中の電子が溶液側に取り込まれ溶媒和電子、溶液側からの二次電子放出、プラズマ中イオンの水和等考えるべき項目は山積している。これらの点は、今後の課題としたい。

図6に放電処理後のUV-Vis分析の結果を示す。ゼラチン無添加溶液では波長320 nm付近に塩化金酸に起因するピークが現れた。一方、ゼラチン添加溶液では、ゼラチン自身の吸収ピークが波長300 nm付近に存在するため、塩化金酸の吸収と重なり、塩化金酸の吸収を明瞭に確認することはできない。一方、ゼラチン添加溶液中で放電処理をした場合、波長540 nm付近に吸収が現れ、溶液は赤色に呈色した。この吸収および色は、金の表面プラズモン共鳴によるものである。一方、ゼラチン無添加の溶液を放電処理した場合、波長540 nm付近に吸収は存在しない。溶液の色は、放電前は塩化金酸の色である薄い黄であるが、放電が進むにつれ、透明

図6 放電処理後の溶液のUV-Visスペクトル

に変化した。UV-Visの結果においても、放電時間の増加にともない、波長320 nm付近の吸収が減少した。このスペクトル変化は、金イオンが還元されたことを示している。つまり、放電により金は還元されるが、溶液には分散できず、生成物は容器の底に凝集体として沈降した結果である。図7にゼラチン添加および無添加の溶液から合成した金ナノ微粒子TEM像を示す。ゼラチン無添加の溶液から合成した金ナノ微粒子は凝集していることがわかる。一方、ゼラチン添加した溶液から合成した金ナノ微粒子は単分散している。その平均粒径は、 13.3 ± 2.61 nmであり、化学還元法で作製する分散状態に肉薄している。エネルギー分散型X線分析(Energy Dispersive X-ray analysis, EDX)より、サンプルらは、塩化カリウム添加に生じるK, ClおよびTEMグリッドに起因するCu, および、ナノ微粒子に起因するAuのピークのみが現れた。よって、組成分析の観点からも、これらのナノ微粒子が、金ナノ微粒子であることが確認できる。

次に、溶液の導電率を変化させ、金ナノ微粒子合成を試みた。導電率が高い場合、溶液中を流れる電流が大きく、溶液の温度上昇は大きい。このため、大きな気泡が電極間に観察され、明らかに、気相領域の体積が拡大する。この気相領域の拡大により、反応速度の増大、粒子径および粒子形状へ影響をもたらすことが予想される。ここでは、塩化カリウムにより導電率を500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の三段階に調整し、金ナノ微粒子合成を試みた。図8に各導電率条件下でのUV-Visスペクトルを示す。導電率500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の溶液に放電処理を行った場合、波長540 nm付近にシャープな吸収ピークが観察された。一方、導電率1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ および2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の溶液の場合、波長540 nmを中心とするブロードな吸収ピークが観察された。さらに、波長600~700 nm付近にも新たな吸収ピークが出現した。この吸収ピークは、球状以外の金ナノ微粒子が合成を示唆している⁶⁾。図9に、導電率500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の溶液から合成した金ナノ微粒子のTEM像を示す。このTEM像から、導電率1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の溶液では、球状以外にも、三角形、五角形、六角形の様々な形状の多角形粒子生成を確認できた。この異形微粒子の生成は、通常の化学還元法による金ナノロッド合成などでしばしば説明される「結晶特定面へのイオン特異吸着による異方性成長」によるものでないことが我々の実験から判明している。

図7 ゼラチン添加による金ナノ微粒子の分散形態

図8 放電処理後の溶液の UV-Vis スペクトル変化(溶液導電率の影響)

図9 異なる導電率の溶液から合成した金ナノ微粒子

今後、異形微粒子の成長機構については、ソリューションプラズマの本質とその反応への理解を深めていくことにより解明していく必要がある。

4. まとめ

本報では、ソリューションプラズマの発生と金ナノ微粒子合成について、筆者らの研究を紹介した。現在、このソリューションプラズマを用いて、白金ナノ微粒子、粉体表面親水化処理、薄膜作製、マイクロ加工などへの応用研究を進めている。ソリューションプラズマ材料プロセッシングの分野の研究は、世界的に観ても、現在創成期にあると言える。反応機構ひとつとっても、未知な部分が山積している。このような分野であるからこそ、未知の反応、未知のプロセス、未知の材料を開拓できる可能性がある。我々はもちろんのこと、本報を読まれソリューションプラズマに魅了された研究者の方々から、表面技術分野において新たな歴史を切り拓く研究・開発が世界に向け発信できることを心から期待してやまない。

謝 辞

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構 戦略的創造研

究推進事業(JST-CREST)「ナノ科学を基盤とした革新的製造技術の創成：ソリューションプラズマ反応場の自律制御化とナノ合成・加工への応用」によって得られた研究成果である。また、研究を進めるにあたり、カナダマックマスター大学 J.-S. Chang 教授に助言頂きました。ここに、関係各位に心より感謝の意を表します。

(2007-10-22 受理)

文 献

- 1) B. R. Locke, M. Sato, P. Sunka, M. R. Hoffmann and J.-S. Chang ; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 882 (2006).
- 2) J. Noack and A. Vogel ; *IEEE J. Quantum Electron.*, **35**, 1156 (1999).
- 3) S. Mukasa, S. Nomura and H. Toyota ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 6015 (2007).
- 4) T. Maehara, H. Toyota, M. Kuramoto, A. Iwamae, A. Tadokoro, S. Mukasa, H. Yamashita, A. Kawashima and S. Nomura ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 8864 (2006).
- 5) K. Furuya, Y. Hirowatari, T. Ishioka, and A. Harata ; *Chem. Lett.*, **36**, 1088 (2007).
- 6) L. Cao, T. Zhu and Z. Liu ; *J. Colloid Interface Sci.*, **293**, 69 (2006).