研究論文

ソリューシンプラズマを用いて作製した酸化亜鉛ナノ粒子の
粒径に及ぼすプラズマ生成パラメータの影響根本 心平^{a,c}, 上野 智永^{a,c,*}, Anyarat WATTHANAPHANIT^b, 稗田 純子^a, 齋藤 永宏^{a,c}^a 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)^b Faculty of Science, Mahidol University (272 Thanon Rama VI, Thung Phaya Thai, Retchathewi, Bangkok, 10400 Thailand)^c JST-CREST (〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)Influences of Plasma Formation Parameters on Size of Zinc Oxides Nanoparticles Synthesized
by Solution PlasmaShimpei NEMOTO^{a,c}, Tomonaga UENO^{a,c,*}, Anyarat WATTHANAPHANIT^b, Junko HIEDA^a
and Nagahiro SAITO^{a,c}^a Graduate School of Engineering, Nagoya University (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603)^b Faculty of Science, Mahidol University (272 Thanon Rama VI, Thung Phaya Thai, Retchathewi, Bangkok 10400 Thailand)^c CREST, JST (4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012)

The optical and electronic performance of zinc oxide nanoparticles, which are widely used as optical and electronic materials, depends on the nanoparticle properties. The particle size is a particularly important factor affecting material properties. This study was conducted to elucidate the relation between the size of nanoparticles synthesized by solution plasma and each of several plasma formation parameters such as applied voltage, pulse width, and repetition frequency. The zinc electrodes were used to generate solution plasma. The zinc oxide nanoparticles were synthesized in solution plasma using a sputtering process. The synthesized nanoparticle shape was non-spherical. The nanoparticles were smaller than 100 nm along the long axis. Electrode sputtering occurred mainly on the cathode electrode. Therefore, positive ions in the solution plasma, e.g. H_2O^+ and H_3O^+ , affect the zinc oxide nanoparticle formation. However, the particle size was correlated with the applied voltage between electrodes, not with the pulse width or pulse repetition frequency.

Keywords : Solution Plasma, Nanoparticles, Zinc Oxide

1. 緒 言

酸化亜鉛は、光学材料や電子材料としての利用に注目を集めている^{1)~4)}。応用に向けては、酸化亜鉛ナノ粒子の粒子形状や、薄膜の結晶構造や積層構造を制御することが不可欠である。このため、結晶構造や積層構造を制御するための様々な合成法が研究されている^{5),6)}。

酸化亜鉛薄膜の作成法としては、化学気相成長法^{7)~9)}やマグネトロンスパッタ成膜法¹⁰⁾、電析法¹¹⁾等がある。ワイドバンドギャップ半導体の特性制御¹²⁾やpn接合デバイス製造¹³⁾等、様々な酸化亜鉛の薄膜作成技術が確立されており、後に述べる粒子化技術と比較するとはるかに進展している。

一方、酸化亜鉛ナノ粒子の合成法としては、気化させた金属亜鉛の燃焼・酸化により合成する乾式法や、塩化亜鉛水溶液を中和し、沈殿した炭酸亜鉛を濾過・乾燥後に焼成する湿式法等がある¹⁴⁾。以上に示した合成方法では、大量合成が困難であり、合成したナノ粒子の結晶性が低いため熱処理等の後工程を必要とするが、処理後に粒子が複合化するために

粒径制御も困難であるという問題を抱えている。

これに対して、筆者らは、酸化亜鉛ナノ粒子の新たな合成法として、溶液中の低温プラズマ(ソリューシンプラズマと定義)を用いる方法に注目した。現在までに、ソリューシンプラズマを利用して、金属ナノ粒子の合成や天然高分子由来の材料合成等が行われてきた^{15),16)}。このプロセスには、低温かつ常圧でナノ粒子の合成が高速かつ精密に制御できるという利点がある。現在までに、液中プラズマを用いた酸化亜鉛材料の合成についても検討が進められており、粒状やフラワー状等の形状を有する酸化亜鉛材料の合成が行われている^{17),18)}。しかし、粒子合成の場合、形状と同時に、その粒径の制御が材料特性の制御において、極めて重要な要素となる。

本研究では、ソリューシンプラズマを用いた酸化亜鉛ナノ粒子の合成において、プラズマ生成パラメータ(電極間電圧、パルス幅、パルス波繰り返し周波数)が粒径に及ぼす影響を調査・検討した。

2. 方 法

2. 1 ナノ粒子の合成

図1に、装置概略図を示す。ソリューシンプラズマの生

* E-mail : tomo@rd.numse.nagoya-u.ac.jp

Fig. 1 Schematic diagram of equipment for solution plasma.

成には、バイポーラパルス電源(栗田製作所/MPS-06K06C)を用いた。テフロン製の反応容器を使用し、 $\phi 2$ mmの亜鉛線(99.99%, Goodfellow)を電極として使用した。電極表面は、600番の耐水研磨紙により研磨し、電極間距離を0.5 mmとした。溶液には300 mLの純水(導電率 $140 \mu\text{S}/\text{cm}$)を用いた。電極間電圧を1280, 1920 (標準値), 2560 V, パルス幅を1.0, 1.5 (標準値), $2.0 \mu\text{s}$, パルス波繰り返し周波数を20, 25 (標準値), 30 kHzとして放電を行った。プラズマ生成パラメータの組み合わせは、ひとつのパラメータを変化させ、その他のパラメータは標準値とした。発光分光分析装置(Ocean Optics, Inc./USB4000-UV-VIS)の集光ファイバーを、電極間中心に向け設置し、放電開始から30秒後に発光スペクトルを収集した。放電継続時間は5分(一部はプラズマ形成維持上の制約のため3分)とした。プラズマ放電処理後の試料液は大気中でガラス容器にて保存した。

2. 2 粒子像観察

プラズマ放電処理を行った各試料について、透過型電子顕微鏡(TEM, JEOL/JEM-2500TS)を用いて、合成したナノ粒子の観察を行った。観察用試料は、超音波処理によりナノ粒子を分散させた試料液をTEM観察用Cuグリッド上に数滴滴下し、室温にて静置して乾燥させることで作製した。また、粒径分布を調査するために、観察範囲が重ならないよう粒子のTEM像を複数枚撮影した。その画像を用いて、各粒子の長径及び短径を計測した。長径はひとつの単一粒子の最も長い部分の長さとし、短径は、長径に垂直な方向の中で最も長い部分の長さとした。一視野中には数個の単一粒子が観察されるため、サンプル数が100個になるまで異なる視野の画像取得を繰り返した。

2. 3 結晶構造解析

X線回折装置(Rigaku Co., Ltd./SmartLab)により、電極間距離0.5 mm, 電極間電圧1920 V, パルス幅 $1.5 \mu\text{s}$, パルス波繰り返し周波数25 kHz, 処理時間5分で合成したナノ粒子のX線回折測定を行った。合成後の時間経過に伴う結晶構造の変化について調査するため、プラズマ放電処理後、24時間経過後、48時間経過後の3種類のサンプルについて乾燥処理を行い、X線回折測定用サンプルを作製した。乾燥処理としては、5000 rpmで30分間の遠心分離を行い、分離した固体をエタノール中に分散させ、90℃に保持した炉の中でガラス基板上に滴下して乾燥した。

2. 4 放電前後の電極表面観察

放電前後の電極先端の観察を、電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM, 日立ハイテクノロジーズ/S-4800)を用いて行った。放電用電源にバイポーラパルス電源(栗田製作所/MPS-R06K01C-WP1-6CH)を用い、整流ユニット(栗田製作所/HV-04/KJ14-4866-01)を利用してモノポーラ電圧印加による放電も行った。バイポーラ電源を用いることは、実用上は有意であるが、一方、電極のスパッタ機構が複雑になる。さらに、バイポーラ電源を使用した液中プラズマ中でも、その両極の特性は必ずしも対称性が保たれないことが知られている¹⁹⁾。そのため、反応機構をより簡素化するためにモノポーラパルス電源を用いた放電も行った。バイポーラ電圧印加時は、電極間距離0.5 mm, 電極間電圧1920 V, パルス幅 $1.5 \mu\text{s}$, パルス波繰り返し周波数25 kHzとした。モノポーラ電圧印加時は、電極間距離0.5 mm, 電極間電圧960 V, パルス幅 $1.0 \mu\text{s}$, パルス波繰り返し周波数50 kHzとした。いずれも、電極には $\phi 2$ mm亜鉛線(99.99%, ニラコ)を用いて300 mLの純水中で放電を行った。モノポーラ電圧印加時にバイポーラ電圧印加時と異なる放電条件としたのは、モノポーラ電圧印加時にプラズマが形成される条件が、バイポーラ電圧印加時と異なるためである。モノポーラ電圧印加時の電極間の電圧・電流波形を、電流プローブ(横河メータ&インスツルメンツ/PBC050)と高電圧用差動プローブ(横河メータ&インスツルメンツ/701926)を用いて、オシロスコープ(横河メータ&インスツルメンツ/DLM2024)により測定した。FE-SEMを用いた電極表面の観察は、電極の放電面が観察面となるように電極の切片をシリコンゴムで固定し、スパッタ装置(日立ハイテクノロジーズ/E-1045)による白金スパッタ処理を行ったうえで観察した。

3. 結果及び考察

はじめに、放電中に観測されたプラズマの発光スペクトルを図2に示す。図中右上部の光学写真は、放電中のプラズマ部の外観である。プラズマの発光部は、電極の亜鉛に由来する活性種、液相の水に由来する水素と酸素の活性種を含んでいることがわかった。図2の発光スペクトルは、各々、328.2 nm (Zn (I): $4s4d^3D_1 \rightarrow 4s4p^3P_1$), 330.3 nm (Zn (I): $4s4d^3D_2 \rightarrow 4s4p^3P_1$), 334.5 nm (Zn (I): $4s4d^3D_3 \rightarrow 4s4p^3P_2$), 468 nm (Zn (I): $4s5s^3S_1 \rightarrow 4s4p^3P_0$), 472.2 nm (Zn (I): $4s5s$

Fig. 2 Optical emission spectrum and photograph of plasma during discharge.

$^3S_1 \rightarrow 4s4p \ ^3P_1$), 481 nm ($Zn(I):4s5s \ ^3S_1 \rightarrow 4s4p \ ^3P_2$), 636.2 nm ($Zn(I):4s4d \ ^1D_2 \rightarrow 4s4p \ ^1P_1$), 491.3 nm ($Zn(II):3d4f \ ^2F_{5/2} \rightarrow 3d4d \ ^2D_{5/2}$), 656.3 nm ($H_{\alpha}:3d \ ^2D \rightarrow 2p \ ^2P^0$), 486.1 nm ($H_{\beta}:4d \ ^2D \rightarrow 2p \ ^2P^0$), 777 nm ($O:3p \ ^5P_3 \rightarrow 3s \ ^5S_2$), 844.6 nm ($O:3p \ ^3P \rightarrow 3s \ ^3S_1$)として帰属できる^{20)~24)}。これらの活性種の反応により酸化亜鉛が形成すると考えられる。

電極間距離 0.5 mm, 電極間電圧 1920 V, パルス幅 1.5 μ s, パルス波繰り返し周波数 25 kHz の条件で合成した粒子の TEM 像を図 3 に示す。なお、図 3 には粒子の長径と短径に相当する部分を図示した。合成したナノ粒子は、非球形であり、他の結晶成長法に見られるような複合粒子の規則的な形、例えば、フラワー状¹⁸⁾のナノ粒子は見られなかった。フラワー状などのマクロな形は、粒子の複合化によって生じると考えられる。つまり、本プロセスでは、電極のスパッタによりプラズマ中において亜鉛及び酸化亜鉛粒子の形成は進むが、プラズマ中及び溶液中において粒子の複合化プロセスは進行しないことを示唆している。

プラズマ放電処理後、直ちに作製した XRD 用試料と、24, 48 時間経過後に作製した試料、酸化亜鉛粉末(99.0%, 関東

化学)の XRD パターンを図 4 に示す。全ての試料において、亜鉛と酸化亜鉛に由来するピークが観測された。これにより、プラズマによって亜鉛電極がスパッタされて亜鉛ナノ粒子が形成し、同時に、プラズマ中に存在する酸素により酸化されて酸化亜鉛ナノ粒子が合成されると考えられる。プラズマ中の酸素量が十分でない場合、全ての亜鉛ナノ粒子は完全に酸化されず、一部酸化されていない亜鉛ナノ粒子が残留すると考えられる。また、プラズマ処理後、溶液中で合成したナノ粒子を静置する時間が長くなるに従い、亜鉛に帰属されるピーク強度が減少した。これは、生成した亜鉛ナノ粒子が、溶液中の溶存酸素等によって酸化されたことを示唆する一方で、乾燥処理後も酸化亜鉛ナノ粒子の一部コアとして亜鉛が残留していることとも一致している。以上より、亜鉛電極を用いたソリューションプラズマ放電により、残留物として一部亜鉛を含有するが、主生成物として酸化亜鉛ナノ粒子を合成できることがわかった。

次に、プラズマ生成パラメータ(電極間電圧, パルス幅, パルス波繰り返し周波数)を変えて合成したナノ粒子の TEM 像を画像解析することにより得た(a)ナノ粒子の粒径分布(長径, 短径)と(b)長径と短径のアスペクト比(長径/短径)を図 5 に示す。長径と短径を比較した場合、プラズマ生成パラメータの変化に対し、長径が大きくなる場合、短径も大きくなるが、長径が短径に比べ変化率が大きいことがわかった。このため、本研究では、長径の変化に着目し、今後の議論を進めることとする。はじめに、電極間電圧を制御した場合の粒径分布に着目すると、その値が上昇するにつれ平均粒径は減少することがわかった。一方、パルス波繰り返し周波数に着目すると、周波数の変化と粒径の変化に有意な相関は見られない。さらに、パルス幅に着目すると、パルス幅が増加するにつれ、平均粒径がわずかに増加していることがわかる。これらの結果から、ナノ粒子の形成は一パルス波の時間内で完結していると考えられ、単一パルス中の電極間電圧が粒径に影響を及ぼしていると考えられる。本実験においては、

Fig. 3 TEM image of synthesized nanoparticles.

Fig. 4 XRD patterns of samples which are dried immediately after solution plasma process, after 24 h and 48 h.

Fig. 5 (a) Size distribution of nanoparticles and (b) aspect ratio of nanoparticles (long length/ short length) synthesized with various parameters.

電極間電圧を変化させた場合の方が、パルス幅を変化させた場合と比較し、顕著に粒径の変化として現れている。これは、プラズマ中のスパッタイオンの加速電圧の増大、つまり、運動エネルギーの増大に伴い、スパッタされる粒子の粒径が小さくなったと考えられる。以上から、粒径の制御には、電極間電圧の制御が重要であることが明らかとなった。

次に、ソリューションプラズマによる電極のスパッタリングを用いた場合の酸化亜鉛ナノ粒子の生成機構(スパッタイオン及びスパッタ電極)について検討を行った。モノポーラパルス電源を用いた際の電極間電圧・電流波形を図6に示す。一つの波形に注目すると、初めに印加電極に高電圧が印加されるに伴い、印加電極から接地電極へと電流が流れる。その後電圧の印加を停止すると、電流は減少し流れなくなる。この一つのサイクルがプラズマの発生から消滅に対応し、このサイクルが繰り返されることにより、ソリューションプラズマによる酸化亜鉛ナノ粒子の合成が断続的に進行する。また、この場合、印加電極が正極かつアノードとなり、接地電極が負極かつカソードとなる。

続いて、モノポーラパルス電源を用いたソリューションプラズマの形成前後の電極表面のSEM像を図7(a)に示す。モノポーラパルス電源による放電後の接地電極(カソード)では、凹構造が観察でき、電極がスパッタされたことを示唆している。さらに、印加電極に比べ、接地電極の消費量が明らかに多かった。また、接地電極上には、付着物は観察されなかった。つまり、溶液(ここでは水)から生成したプラズマ中の正イオンがスパッタイオンとして機能し、反応性スパッタリングが進行したことを意味している。本系の場合、水中におけるプラズマの正イオンとしては、 H_2O^+ や H_3O^+ 等があげられる²⁵⁾が、詳細なイオン種等の特定については今後の課題である。一方、印加電極(アノード)のスパッタによる消耗は、ほとんど進まなかった。この原因として、プラズマ中に生成した正イオン種に比べて負イオン種の生成量が少ない、あるいは、印加電極表面上に酸化被膜が形成されスパッタが抑制

されたと考えられる。また、接地電極上には付着物は観察されなかったが、印加電極上には付着物が存在した。この付着物は、TEMにより観察された酸化亜鉛ナノ粒子とほぼ同じ大きさであることから、生成された酸化亜鉛ナノ粒子が電極表面上に付着した可能性が高く、生成した酸化亜鉛ナノ粒子が負に帯電していることを示している。モノポーラパルス電源を用いた場合と比較するため、バイポーラパルス電源によるソリューションプラズマ形成前後の電極表面のSEM像を図7(b)に示す。バイポーラパルス電源を用いた場合の電極の放電面には、両極とも凹構造及び付着物が観察された。これは、バイポーラパルス電源を用いた場合、カソード電極上でスパッタが進行するが、アノードとカソードの反転を繰り返すため、両電極が均等に消耗して酸化亜鉛ナノ粒子が生成したことを示している。

Fig. 6 Voltage and current between electrodes during discharge using with mono-polar pulse power supply.

Fig. 7 SEM images of electrode surface before and after discharge using with (a) mono-polar or (b) bi-polar power supply.

4. 結 言

ソリューションプラズマにより、純水中で、亜鉛電極のスパッタにより酸化亜鉛ナノ粒子を合成し、プラズマの生成パラメータ(電極間電圧, パルス幅, パルス波繰り返し周波数)が粒径に与える影響について調査した。電極間電圧の調整がナノ粒子の粒径制御に効果的であり、生成するナノ粒子の粒径は、電極間電圧の影響を受けることがわかった。また、亜鉛電極の放電面観察等から、カソード電極の反応性スパッタにより、亜鉛ナノ粒子が生成している可能性が高いことが明らかとなった。よって、溶液の組成等の調整により、スパッタに寄与する正イオンの量あるいは種類を変化させることで、さらなる粒径制御が可能であると考えられる。

(Received September 7, 2016 ; Accepted December 1, 2016)

文 献

- 1) D. C. Look ; *Mater. Sci. Eng.*, **B80**, 383 (2001).
- 2) J. Muller, S. Weissenrieder ; *Fresenius. J. Anal. Chem.*, **349**, 380 (1994).
- 3) K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. Caruso, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas ; *J. Lumin.*, **75**, 11 (1997).
- 4) L. Kong, F. Li, L. Zhang, X. Yao ; *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 769 (1998).
- 5) X. Li ; *J. Colloid. Interf. Sci.*, **333**, 465 (2009).
- 6) J. Zhang, B. Zhao, Z. Pan, M. Gu, A. Punnoose ; *Cryst. Growth. Des.*, **15**, 3144 (2015).
- 7) C. K. Lau, S. K. Tiku, K. M. Lakin ; *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1843 (1980).
- 8) M. Kasuga, M. Mochizuki ; *J. Cryst. Growth.*, **54**, 185 (1981).
- 9) M. A. L. Johnson, S. Fujita, W. H. Rowland, W. C. Hughes, J. W. Cook, J. F. Schetzina ; *J. Electron. Mater.*, **25**, 855 (1996).
- 10) A. Hachigo, H. Nakahata, K. Higaki, S. Fujii, S. Shikata ; *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2556 (1994).
- 11) E. A. Dalchiele, P. Giorgi, R. E. Marotti, F. Martin, J. R. Ramos-Barrado, R. Ayouchi, D. Leinen ; *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells.*, **70**, 245 (2001).
- 12) A. Janotti, C. G. Van de Walle ; *Rep. Prog. Phys.*, **72**, 126501 (2009).
- 13) A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki ; *Nat. Mater.*, **4**, 42 (2005).
- 14) A. Kolodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski ; *Materials*, **7**, 2833 (2014).
- 15) I. Prasertsung, S. Damrongsakkul, C. Terashima, N. Saito, O. Takai ; *Carbohydr. Polym.*, **87**, 2745 (2012).
- 16) A. Wathanaphanit, N. Saito ; *RSC Advances*, **4**, 1622 (2014).
- 17) Y. Hattori, S. Mukasa, H. Toyota, T. Inoue ; *Mater. Lett.*, **65**, 188 (2011).
- 18) G. Saito, S. Hosokai, T. Akiyama ; *Mater. Chem. Phys.*, **130**, 79 (2011).
- 19) Q. Chen, T. Kaneko, N. Matsuda, R. Hatakeyama ; *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 244105 (2013).
- 20) NIST Atomic Spectra Database, version 5; National Institute of Standards and Technology; <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>
- 21) N. M. Shaikh, S. Hafeez, M. A. Baig ; *Spectrochim. Acta B*, **62**, 1311 (2007).
- 22) M. A. Bratescu, S. P. Cho, O. Takai, N. Saito ; *J. Phys. Chem. C*, **115**, 24569 (2011).
- 23) G. O'Connell, I. Tobin, J. G. Lunney ; *Appl. Phys. A*, **110**, 731 (2013).
- 24) M. Hanif, M. Salik, M. A. Baig ; *Plasma Chem. Plasma P.*, **33**, 1167 (2013).
- 25) P. F. Knewstubb, A. W. Tickner ; *J. Chem. Phys.*, **38**, 464 (1963).

~~~~~