

「ナノ科学を基盤とした革新的製造技術の創成」

平成 18 年度採択研究代表者

高井 治

(名古屋大学エコトピア科学研究所 教授)

「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」

## 1. 研究実施の概要

本研究では、「ソリューションプラズマ」に関して、「【A】ソリューションプラズマ場形成」、「【B】ソリューションプラズマ計測」、「【C】ナノ微粒子合成・加工」、「【D】ナノ微粒子反応場計測」、「【E】ナノ微粒子合成装置・EPD ナノ微粒子パターンニング装置の実用化プロトタイプ開発」の 5 つの視点から研究を進めていく。高井グループでは、バブルおよびパージガスの導入、放電周波数、電極構造の変化がソリューションプラズマ場に及ぼす影響について検討を行い、外部パラメータとプラズマ状態に関する知見を獲得した。また、発光分光分析を用いることにより、ソリューションプラズマ中に存在する活性な反応種を明らかにした。金ナノ微粒子の合成では、電解質である KCl 濃度を増加させることにより、金ナノ微粒子の「かたち」が球状から多角形に変化することを明らかにした。また、金ナノ微粒子の平均粒径分布は約±4nm であった。松田グループでは、ソリューションプラズマを利用した反応場を測定するための時間分解スラブ光導波路分光装置の開発を行った。また、プラズマと溶液界面現象に関して、形成された金属ナノ粒子について、局在表面プラズモンを利用した高感度赤外及びラマン散乱・弾性散乱・近接場分光等を用いて、ナノスケール形状、サイズとスペクトルとの相関・因果関係を詳細に分析した。今後は、時間分解ファイバー分光、時間分解スラブ光導波路分光の計測システムの開発および運用を進め、ソリューションプラズマ反応場におけるナノ微粒子形成過程の解明およびソリューションプラズマ自体の励起状態の特定を行う。また、液中プラズマにも応用できるラングミュアプローブの開発も行い、プラズマの状態診断を行う。特に、プラズマと溶液界面現象および基板への析出過程について、従来の電子励起状態からの発光や吸収の高感度化とともに、分子内や分子間および基板との相互作用の解明をおこなう。

## 2. 研究実施内容

本年度に行った具体的な研究内容を研究グループごとに以下に示す。

### (1) 高井グループ

高井グループでは、「ソリューションプラズマ場形成」、「ソリューションプラズマ場計測」、「ナノ微粒子合成・加工」の 3 項目について以下の研究成果をあげた。

#### 「ソリューションプラズマ場形成」:

バブル導入、放電周波数、電極構造がソリューションプラズマ場に及ぼす影響についての検討を行った。バブルの導入による放電開始電圧およびソリューションプラズマ場形成への影響はほとんど見られなかった。放電にはバルブ密度が関与していると考えられる。一方、放電周波数を制御することで、安定なプラズマ場が形成した。電極構造を針対針からメッシュ対メッシュに変化させて放電を行うことにより、ソリューションプラズマの放電開始電圧を低くできることを見出した。また、ガス導入効果についても検討を行った。窒素ガスを導入することにより、窒素ラジカルを含むプラズマ場を形成することができた。このため、この系は窒化反応場への応用が可能である。

#### 「ソリューションプラズマ場計測」:

ソリューションプラズマ反応場における活性化反応種を同定するために、発光分光分析を行った。ソリューションプラズマ中では、水素ラジカル、ヒドロキシルラジカル、原子状酸素に起因する発光が確認できた。これらの発光スペクトルは、水分子の解離に起因する。また、電極に用いたタンゲステンに起因するスペクトルが観測されないことから、電極がほとんど消耗していないと考えられる。今後、パルス電圧と同期をとった発光分光分析を行い、プラズマ状態診断を行っていく。

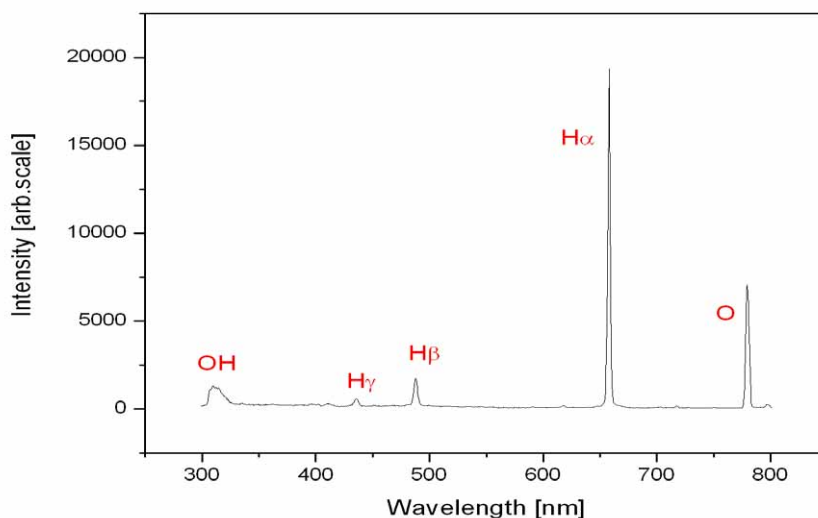
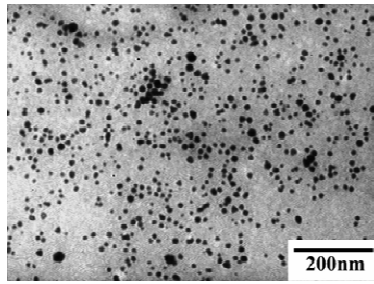


図1. ソリューションプラズマ反応場の発光分光スペクトル

#### 「ナノ微粒子合成・加工」:

本年度は、化学反応の支配因子である金イオン濃度、電解質濃度を変化させ合成を行った。金ナノ微粒子の平均粒径は金イオン濃度(0.15mM~0.60mM)に依存せず、反応時間、パルス幅に依存した。平均粒径分布は約±3nmであった。また、溶液中の導電率を上げ、液中放電を短時間発生させた場合、三角形、五角形、六角形の異形微粒子の合成が確認できた。一つの要因として、導電率調整に用いた塩化カリウムが生成するCl<sup>-</sup>イオンの金属微粒子表面への特異吸着が考えられる。



平均粒径：10.5±3.6nm

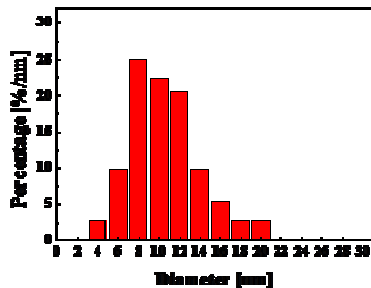


図 2. 金ナノ微粒子の TEM 像 (上) と粒径分布 (下)

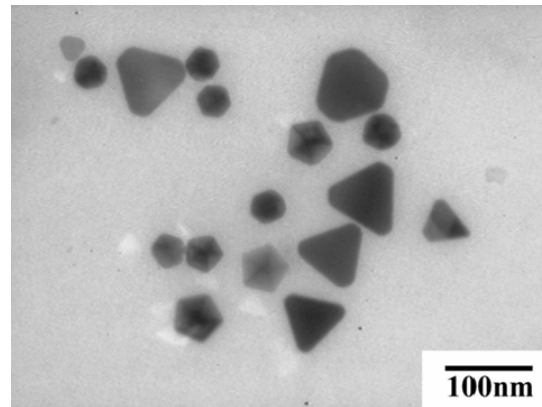


図 3. 異形金ナノ微粒子の TEM 像

(2) 松田グループ

松田グループでは、「ソリューションプラズマ場形成」、「ソリューションプラズマ場計測」、「ナノ微粒子合成・加工」の 2 項目について以下の研究成果をあげた。

「ソリューションプラズマ場計測」: ~ソリューションプラズマのための時間分解スラブ光導波路分光法の装置開発

ソリューションプラズマを利用した反応場で測定可能な時間分解スラブ光導波路分光法の装置開発を行った。具体的には、①時間分解スラブ光導波路分光法を構築し 20 ミリ秒毎に1枚の吸収スペクトルのその場測定を行うことが可能になった、②電気化学的に電極の電位を制御しながら 20 ミリ秒の時間分解吸収スペクトル測定が可能な測定装置を開発した、③様々な溶液中におけるプラズマ密度や励起種の電子エネルギー等の物性および特性値を明らかにするため微小(マイクロ)電極を用いた溶液中における極微小電流のその場測定法の構築に着手した、等の成果が得られ、新規プラズマ計測法、及びナノ微粒子反応場計測方法の開発を進めた。

「ナノ微粒子合成・加工」: ~ソリューションプラズマのための局在表面プラズモンを利用した高感度赤外及びラマン散乱・弾性散乱・近接場分光措置開発

プラズマと溶液界面現象に関して、形成された金属ナノ粒子について、局在表面プラズモンを利用した高感度赤外及びラマン散乱・弾性散乱・近接場分光等を用いて、ナノスケール形状、サイズ及び分光学的特性を詳細に分析した。その結果、①局在プラズモンの光励起により、金属ナノ粒子接合部に巨大な電場 ( $10^4$ - $10^5$ , ラマン増強度として  $10^8$ - $10^{10}$ ) が形成されることが確かめられ

た。②ハロゲン化物イオンなどのアニオンが、形成時に付着したアモルファスカーボンなどの不純物を置換する。それにより、色素など目的化学種と金属表面の吸着を助け、特異的な電子的相互作用を生み、 $10^2$ - $10^3$  の付加的な信号増強を与えることが明らかになった。両方のメカニズムにより単一分子感度相当の電場増強が得られた。

### 3. 研究実施体制

#### (1)「高井」グループ

① 研究分担グループ長:高井 治(名古屋大学 教授)

② 研究項目

【A】ソリューションプラズマ場形成

【B】ソリューションプラズマ計測

【C】ナノ微粒子合成・加工

#### (2)「松田」グループ

① 研究分担グループ長:松田 直樹(産業技術総合研究所 主任研究員)

② 研究項目

【B】ソリューションプラズマ計測

【D】ナノ微粒子反応場計測

### 4. 研究成果の発表等

#### (1) 論文発表(原著論文)

○P. Baroch, T. Takeda, M. Oda, N. Saito, O. Takai, Degradation of bacteria using pulse plasma discharge in liquid Medium, IEEE Transac. Dielectrics and Electrical Insulation, in press.

○Y. Ayato, T. Itahashi, N. Matsuda, Direct electron transfer of hemoglobin molecules on bare ITO electrodes, Chemistry Letters, 36, 406-407 (2007).

○M. Futanata, Y. Maruyama, Electromagnetic and chemical interaction between Ag nanoparticles and adsorbed rhodamine molecules in surface enhanced Raman scattering, Analytical and Bioanalytical Chemistry, Springer, Special Issue on Advanced Vibrational Spectroscopy 388, 89-102 (2007).

○M. Futamata, Surface Enhanced Raman and Infrared Spectroscopy, Israel Journal of Chemistry, 46, 265-281 (2006).

#### (2) 特許出願

平成 18年度特許出願:1件(CREST 研究期間累積件数:1 件)