

「ナノ科学を基盤とした革新的製造技術の創製」  
平成18年度採択研究代表者

高井 治

名古屋大学工学研究科・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

本研究の目的は、新しい反応場であるソリューションプラズマに関し、その基盤を確立するとともに、新たな革新的な製造技術のシーズを示すことである。この目的に対し、本年度までに、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計測、ナノ微粒子合成・加工、ナノ微粒子反応場計測、実用化プロトタイプ開発について研究を実施した。具体的には、金ナノ粒子、PtFe ナノ粒子、Pt @CNB の合成過程について、HRTEM を用いてその生成プロセスの検討を行い、その構造評価を行った。反応場の分析としては、コヒーレントアンチストークスラマン分光、時間分解能発光分光分析による計測を行い、ソリューションプラズマにおける初期形成過程に関わる反応因子について明らかにした。また、流通式(12極)、バッチ式(8極)の実用化プロトタイプの試作を行い、システムの最適化に着手した。

## § 2. 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

1. 電源開発
2. プラズマ反応場の形成
3. プラズマ場分光システムの構築
4. 上記分光データの計測および解析
5. Au 系ナノ微粒子合成
6. Cu,Pt,Fe 系ナノ微粒子合成

7. 酸化物系・有機無機コンポジット系への応用
8. セルロースの分解
9. EPD 微粒子パターンニング装置のプロトタイプ開発
10. ナノ微粒子合成装置のプロトタイプ開発

(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

1. その場分析設備の整備
2. 金属ナノ粒子分析
3. 反応その場分析
4. 基板界面その場分析
5. 分光系の超高感度化

### § 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

「高井」グループ

① 研究のねらい

本グループでは「【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」、「【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」の視点から研究を行い、ソリューションプラズマ場制御のための基礎を構築するとともに、その応用分野を開拓する。

② 研究実施方法

(1-1)「ソリューションプラズマ場形成」および「ソリューションプラズマ計測」

(1-1-1)ソリューションプラズマ計測

ソリューションプラズマ反応場の制御と解明のため、先ず、溶液中の反応で重要な役割を果たす溶存酸素および溶質イオンのソリューションプラズマ反応場への影響について検討した。酸素およびアルゴンを溶存気体として溶液に一定量導入し、ソリューションプラズマを生成させ、発光分光分析を行った。この結果より、溶存気体の存在により、プラズマ発光中心から発光分光により計測できる活性種の種類およびその量は変化しないことが明らかとなった。また、ソリューションプ

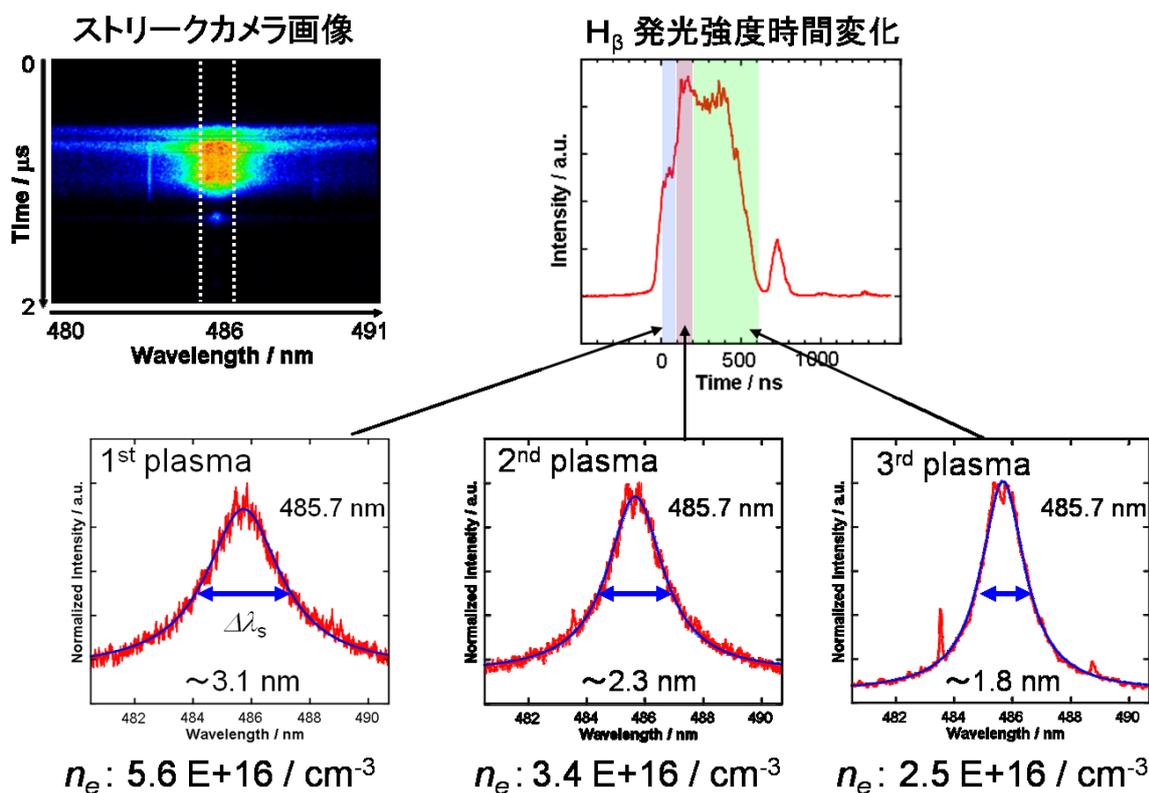


図1 ソリューションプラズマ中の電子密度の算定

ラズマにより溶液中に生成する過酸化水素の生成量についても顕著な違いは見られなかった。つまり、ソリューションプラズマ形成に対する溶存ガスや導入ガスの影響は小さい。このことは、プラズマ生成に対し局所的に生じる  $H_2O$  のガス化が支配的な律速段階であることも示している。

さらに、溶存窒素および溶存酸素が共に存在する条件化では、pH が低下した。プラズマ発光中心にある活性種がプラズマ/液相界面近傍で溶存気体と反応し、硝酸が生成したことによる。一方、支持電解質である LiCl、NaCl、KCl 濃度を变化させてソリューションプラズマ反応場を形成すると、塩素イオン濃度の増加に伴い H ラジカルや OH ラジカルの発光分光における相対強度比が減少した。溶液中の塩素イオン濃度の増加により、プラズマ中の H ラジカルおよび OH ラジカルは消失する(反応する)ことを明らかにした。

$H_\beta$  ラインの時間分解分析からは、ソリューションプラズマ中の電子密度の変化を世界ではじめてとらえることできた。(図 1)

また、ソリューションプラズマにおける溶媒としての水の影響を調べるため、水-エタノール系で

の発光分光分析を行った。エタノールを水に混入して行くことにより、水素結合形成能が変化し、水の構造に影響を及ぼすことが知られている。発光分光分析、ソリューションプラズマ処理後の溶液に対するNMR測定、GCによる発生ガス種の評価を行った結果、エタノール10w%の際、極めて特異的な挙動を示すことが明らかとなった。この条件は、エタノールにより水素結合が変化し、水の密度に大きく影響がでる条件と一致している。つまり、ソリューションプラズマは、水の構造の影響を大きく受けている。これは水とプラズマとの関係を示した先駆的な現象であり、本事業により初めて明らかにされた。

#### (1-1-2)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は、高い繰り返し周波数を有するバイポーラサブマイクロ秒パルス電源により形成されることを特徴としている。特に、ナノ秒での電圧の立ちあがり、ソリューションプラズマの特性を特徴づけている。そこで、ソリューションプラズマに対し、時間分解プラズマ発光分光分析を行った。この結果より、タングステン電極を用いた場合、電子温度は0.5eVから2.5eVまで振幅していることが明らかとなった。また、そのタウンゼント第2係数は0.005であり、本研究のソリューションプラズマがグロー放電領域にあることを示した。また、電流電圧曲線を精度よく計測するシステムを構築し、その計測結果からもグロー放電領域であることが明らかとなった。我々が取り扱うソリューションプラズマがグロー放電であるということを示すことができた。また、タングステン電極表面の摩耗についても、詳細な観察を行い、カソード、アノードにより、大きくことなること示した。<sup>(3)</sup>

#### (1-2)「ナノ微粒子合成・加工」および「ナノ微粒子反応場計測」

##### (1-2-1)ナノ微粒子合成・加工

ソリューションプラズマの大容量化をめざし、現在まで使用している同容量の電源から12並列プラズマを形成させる電源の開発およびシステム周りの開発を進めた。現在までに、ソリューションプラズマ8並列発生装置の開発に成功した。さらに、流通式(12極)、バッチ式(8極)の実用化プロトタイプを試作を行い、システムの最適化に着手した。本装置は、ソリューションプラズマの産業応用に向けたプロトタイプ装置と位置づけられる。

##### (1-2-2)ナノ微粒子反応場計測

現在までに、出発原料および保護剤濃度をパラメータとし、Cu、Pd、Ag、Pt<sup>(1)</sup>ナノ粒子の合成プロセス開発を行った。反応パラメータを変化させることにより、ソリューションプラズマ中での還元反応が電気化学的機序で見られる酸化還元序列と同様の傾向を有することを明らかにした。Auナノ粒子については、スピントラップ剤等を利用した反応速度論的手法により形成機構の解明を行った。また、Cuナノ粒子合成では、アニオンおよび界面活性剤(ヒドロキノン、SDSなど)の濃度の制御により、直径が最小4.9nmの球状のものが得られることを明らかにした。界面活性剤の種類により、異形のCuナノ粒子を合成することも明らかとなった。しかし、現時点では、反応収率および選択性は悪く、今後、本プロセスの改良は不可欠である。

結晶成長論では、異形ナノ粒子の生成は、界面活性剤の特定結晶面への吸着による異方的な結晶成長によるためとされる。異形 Au ナノ粒子の場合でも、界面活性剤の特異吸着がその形成機構に大きな影響を及ぼしていることが明らかになった。このことは、ソリューションプラズマ反応場では、界面活性剤が、プラズマ中に入らないことを示している。つまり、ナノ粒子の生成は、プラズマ/液相界面近傍にて進行していることになる。しかし、ソリューションプラズマ中では、化学的還元で見られる結晶面と界面活性剤とのアフィニティの機序と一致していない。極めて高い電界が反応場近傍に存在するため、そのアフィニティの機序を乱しているためである。<sup>(2)</sup> Pd ナノ粒子合成では、界面活性剤および電圧・パルス幅の制御により、最小 2.1nm の球状ナノ粒子が得られた。TEM-EDX のマッピングにより、形成されたナノ粒子は Pd であり、不純物の混入は認められなかった。このような点を科学的に検証するため、コヒーレントアンチストークスラマン分光等を用い、活性分子種の挙動を詳細な計測を進めている(図2)。

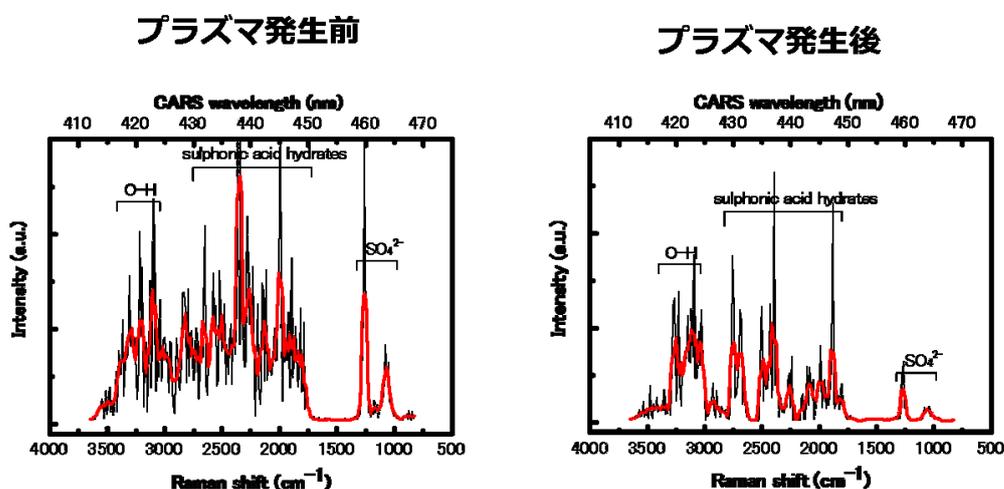


図2 ソリューションプラズマ中での CARS 測定

当初の研究計画(全体研究計画書)に対する現在の研究進捗状況としては、研究を実施していく中で、反応分子活性種および電子の状態を確定する必要があることが判明した。このため、当初計画では予定していなかったソリューションプラズマのための非線形分子分光であるコヒーレントアンチストークスラマンおよび過渡吸収分光の一体型装置の開発を進めた。現在、この装置を用いて、標準サンプルの計測を進めており、平成 21 年度中に、ソリューションプラズマ系での計測に着手し、平成 22 年には、状態分析としてまとまった成果を示す。また、当初計画では想定されていなかった新たな展開もあった。つまり、ソリューションプラズマを用い、セルロースの分解、触媒フリーでのゾル・ゲル反応の高速化が実現することが明らかとなった。さらに、ソリューションプラズマにより分散性の向上を図ったナノカーボン材料をフィラーとして、超軽量強化樹脂の作製の開発を行った。<sup>(5)</sup>

東北大学金子グループ<sup>(6)-(12)</sup>では、液中放電プラズマのプラズマ基礎特性解明を目的として、液中の気泡とプラズマの境界を模擬できる「気相-液相界面プラズマ」を安定に形成する手法を確

立し、主に静電プローブ及び発光分光計測を用いてプラズマの諸特性を測定した。液相として、蒸気圧の極めて低いイオン液体を導入することによって、大気圧から10 Pa程度の減圧下の広い圧力範囲において気相－液相界面を有する直流及びパルス放電プラズマを安定に生成できることを明らかにした。また、気相－液相界面で形成されたシース電位構造を解明するとともに、電極に印加する電位の極性を変化させることで、電位構造の変化、またそれに伴う気相プラズマから液相への電子及びイオンの照射を制御することに成功した。また、パルス放電プラズマの時間分解プローブ特性測定を行い、正パルス時と負パルス時、及び放電ガス圧力を変化させることで、特に1 kPa以上の高気圧領域でプラズマ中の空間電位が大きく変化し、液相へのプラズマイオン照射エネルギーが変化することが分かった。

この気相－液相界面でのプラズマシース電位構造を利用した新しい金属ナノ粒子形成法を構築することを目的として、液相中に金属元素イオンを含む塩化物を溶解させ、液相上部で生成したプラズマ中の電子やイオンを液相に照射することによって、金属イオンを還元し、金属ナノ粒子を形成できることを明らかにした。さらに、液相中に束状のカーボンナノチューブを予め導入しておくことで、液相状態でカーボンナノチューブ内部に浸透させた金属イオンを還元し、単分散かつ高密度のナノ粒子を形成できることを世界で初めて実証した。

また、東京理科大由井グループでは、溶液中でプラズマを形成する際に発生するプラズマ/水溶液界面といった特異な反応場における化学反応をモニターするため、マイクロメートルスケールの空間分解能と、ナノ秒の時間分解分光を両立し得る、顕微鏡測可能な放電セルを組み込んだ顕微分光装置を開発した。その結果、顕微鏡下でのソリューションプラズマの観測に成功し、励起過渡種の不均一な空間分布を計測することに成功した。さらに放電直前に蒸気状ストリームが発生する現象を見出した。蒸気状ストリームの分子環境をより明らかにするため、共焦点光学系を上記顕微分光装置に組み込み、ラマンスペクトルの測定を行った結果、水素結合が気化寸前の状態まで崩壊している様子を明らかにした。またナノ秒の時間分解計測の結果、プラズマ生成初期段階においてプラズマが振動しながら発展する非線形現象を見出した。このとき、還元反応に重要な水素ラジカルが時間を追って増加する一方、酸化反応に重要なヒドロキシラジカルは逆に減少していく様子を明らかにした。このことは、溶液内でプラズマを生成した際の、周囲の溶液とラジカルとの相互作用を反映していると考えられ、反応場の特殊性を反映する興味深い結果といえる。またプラズマと接する溶液側の物性情報を得るため、フェムト秒パルスによる近赤外二光子励起と電荷移動型蛍光プローブ分子と組み合わせた、水溶液の極性評価方法を検討し、その開発に成功した。

「松田」グループ

#### ①研究のねらい

本グループでは「【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」、「【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」の視点から研究を行い、ソリューションプラズマ場制御のための基礎を構築する

とともに、その応用分野を開拓する。

## ②研究実施方法

### (2-1)電圧・電流特性評価手法の開発

#### (2-1-1)放電電極間電圧・電流特性の精密計測

ソリューションプラズマの電圧・電流特性を明らかにするため、二端子電圧電流プローブの開発を行った。計測時に高周波パルス電源から発生するノイズレベルを低減させるためのフィルター回路の改良を進めた。コモンモードコイル等の種々のノイズフィルターを回路中に設置し被測定信号強度や経時変化は影響を除去することに成功した。開発したノイズ除去フィルター回路を用い、放電電極間の電圧・電流特性を評価した。直径 1 mm のタングステン電極を放電電極として用い、3 mM の NaCl を含む水溶液中で 0.3 mm の間隔を置いて対向させた。パルス発生時間を 2  $\mu$  sec に設定した場合、電圧印可初期は端子間電圧が急激に上昇し、スパーク放電後はほぼ一定の低電圧値になった。一方、電流値は、印可開始から、ほぼ直線的に増加し、電圧の遮断とともに減少した。このことは、スパーク放電ーグロー放電遷移が生じていることを示している。

#### (2-2-2)Langmuir プローブを用いたその場計測

ソリューションプラズマ中で Langmuir プローブを使用した場合、その電流はマイクロアンペアオーダーと微小であるのに対し、直流パルス電源から受けるノイズの影響が相対的に大きい。そのため、ソリューションプラズマ用のノイズ除去フィルターを開発する必要がある。具体的にはコモンモードコイル、パラレルコンデンサ等からなる複合ノイズキャンセラー回路を開発・設置した。従来の Langmuir プローブでは測定で用いる二本の電極の内一方の電極をアースに接続し、電位ー電流特性を計測した。結果より、通常気相プラズマと同様の傾向を有することを示しており、正の電荷を持った荷電粒子より負の電荷を持った荷電粒子の生存時間が短いことが明らかとなった。また、電極から発生した気泡中では大きな逆電流が生じる。このことは、気泡が大きく正に帯電しており、Langmuir プローブから気泡に向かって電子が注入されたことを示唆している。つまり、気泡電位が電極よりもより正となっていることを示している。

#### (2-2)ナノ微粒子反応場計測

ソリューションプラズマシステムの微小化のため、反応容器体積 1mL 以下で、安定なグロー放電を行わせるシステムの開発を行った。本年度は、直径 1 mm の流路を使用したソリューションプラズマ・フローシステムを開発した。ソリューションプラズマにおけるナノ微粒子生成過程のその場計測を行った。

## § 4. 成果発表等

### (4-1) 原著論文発表

- 論文詳細情報

- (1) Y. Ichino, K. Mitamura, N. Saito and O. Takai, Characterization of platinum catalyst supported on carbon nanoballs prepared by solution plasma processing, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 27(4) 826–830, (2009), 10.1116/1.3077285
- (2) N. Saito, J. Hieda and O. Takai, Synthesis process of gold nanoparticles in solution plasma, *Thin Solid Films*, 518(3)912–917, (2009), 10.1016/j.tsf.2009.07.156
- (3) Š. Potocký, N. Saito and O. Takai, Needle electrodes erosion in water plasma discharge, *Thin Solid Films*, 518(3)918–923, (2009), 10.1016/j.tsf.2009.07.172
- (4) K. Mitamura, T. Imae, N. Saito and O. Takai, Surface Modification of Gold Nanorods by Organosilanes, *Composite Interfaces*, 16 (4–6) 377–385 (2009), 10.1163/156855409X447138
- (5) J. Hieda, T. Shirahuji, Y. Noguchi, N. Saito, O. Takai, Solution Plasma Surface Modification for Nanocarbon–Composite Materials, *Journal of The Japan Institute of Metals*, **73** (12), 938–942 (2009), 10.2320/jinstmet.73.938
- (6) K. Baba, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, Efficient Synthesis of Gold Nanoparticles Using Ion Irradiation in Gas–Liquid Interfacial Plasmas, *Appl. Phys. Express*, 2(3) 035006–1–3 (2009) (DOI: 10.1143/APEX.2.035006)
- (7) T. Kaneko, K. Baba, and R. Hatakeyama, Static Gas–Liquid Interfacial Direct Current Discharge Plasmas Using Ionic Liquid Cathode, *J. Appl. Phys.*, 105(10) 103306–1–5 (2009) (DOI:10.1063/1.3133213)
- (8) T. Kaneko, K. Baba, and R. Hatakeyama, Liquid–Gas Interfacial Plasmas for Formation of Novel Nanobiomaterials, *Plasma Fusion Res.*, 4, 028–1–8 (2009) (DOI:10.1585/pfr.4.028)
- (9) Y. F. Li, R. Hatakeyama, W. Oohara, and T. Kaneko, Formation of P–N Junction in Double–Walled Carbon Nanotubes Based on Heteromaterial Encapsulation, *Appl. Phys. Express*, 2(9) 095005–1–3 (2009) (DOI: 10.1143/APEX.2.095005)
- (10) T. Kaneko, K. Baba, and R. Hatakeyama, Gas–Liquid Interfacial Plasmas: Basic Properties and Applications to Nanomaterial Synthesis, *Plasma Phys. Control. Fusion*, 51(12) 124011–1–8 (2009) (DOI: 10.1088/0741–3335/51/12/124011)
- (11) T. Kaneko, K. Baba, T. Harada, and R. Hatakeyama, Novel Gas–Liquid Interfacial Plasmas for Synthesis of Metal Nanoparticles, *Plasma Proc. Polym.*, 6(11) 713–718 (2009) (DOI: 10.1002/ppap.200900029)
- (12) K. Baba, T. Kaneko, R. Hatakeyama, K. Motomiya, and K. Tohji, Synthesis of Monodispersed Nanoparticles Functionalizing Carbon Nanotubes in Plasma–Ionic Liquid Interfacial Fields, *Chem. Commun.*, 46(2) 255–257 (2010) (DOI: 10.1039/b918505d)

#### (4–2) 知財出願

- ① 平成21年度特許出願件数(国内 2件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 4件)