

## 液中プラズマ反応場解析のための水和電子分光測定

伯田幸也\*・寺嶋和夫\*\*,\*\*\*・榊原教貴\*\*,\*\*\*  
三浦永祐\*\*

\*\*\*産業技術総合研究所 先端オペランド計測技術オープンイノベーションラボラトリー 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

\*\*\*東京大学 大学院新領域創成科学研究科 物質系専攻 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

\*\*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), AIST-UTokyo Advanced Operando-Measurement Technology Open Innovation Laboratory (OPERANDO-OIL), 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba, Japan

\*\*\*The University of Tokyo, Graduate School of Frontier Sciences, Department of Advanced Materials Science, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba, Japan

\*E-mail: y-hakuta@aist.go.jp

キーワード：液中プラズマ改質 (liquid plasma modification), 時間分解吸収計測 (time-resolved absorption measurement), 水和電子 (solvated electron), DOI: 10.1211/0005-0197 ©2021 SICE

## 1. はじめに

近年プラズマプロセスは、従来の真空下での操作から大気圧下の液相を含む高密度環境へ展開され、半導体製造などの材料プロセスのみならず医療、バイオ、農業などの幅広い分野へ目覚ましい拡がりを見せている。筆者らは、液中プラズマをナノ粒子の表面改質を行う反応場として利用し、表面修飾した粒子を用いた新規な複合材料開発を行っている。表面改質プロセスの高度化を図るため、液中プラズマ反応場の理解が必要とされるが、生成する水和電子のような寿命が比較的短い反応化学種の計測は難しく、反応場解析の障壁となっていた。本稿では、筆者らが進める液中プラズマを使った表面改質技術とタフコンポジット材料開発を紹介したのち、独自に開発したフェムト秒レーザーを用いた高時空間分解能吸収計測装置の概要を述べ、計測されたピコ秒からナノ秒オーダーの水和電子の生成・消滅挙動を議論する。

## 2. 液中プラズマを利用した表面改質とタフコンポジット

最近、身体情報を計測記録する腕時計型端末や電子ペーパー、物流を管理する電子タグなどのウェアラブル端末などのフレキシブルデバイスが医療、流通、製造、エネルギーなど幅広い分野で注目を集めている。これらフレキシブルデバイス用の電子基板は、柔軟で壊れにくく、かつ、放熱性が高い材料が必要とされる。柔軟さと放熱性をあわせもつ材料は、柔らかい高分子と熱を伝えやすい金属や合金などの無機フィラーを複合し、コンポジット化することで得ることができる。放熱性を高めるためには無機フィラー濃度を増やすことが有効であるが、同時に柔軟性が失われ、脆くなることが知られている。これは、無機フィラーのポリマーへの分散限界に達し、無機フィラーが不均一に凝集体を形成<sup>1)</sup>や変形時の無機フィラーと高分子と界面の摩擦エネルギーによる構造破壊による。筆者らは環動高分子<sup>2)</sup>とプラズマ改質ナノ粒子に

より、これらの課題の解決に取り組んできている。

コンポジット中の無機フィラーの凝集を抑制しつつ、分散性を向上する方法として、物質の表面に化学反応によって官能基などを結合させる化学修飾法が有効である<sup>3)</sup>。放熱性材料の一つである六方晶窒化ホウ素は、グラフェンと同じ二次元構造を有し、熱伝導性、絶縁性、耐熱性、化学的安定性に優れた材料である。窒化ホウ素は熱的・化学的に安定であるため、化学修飾するためには、多工程の前処理（たとえば、熱処理による表面酸化や強酸処理）が必要とされるが、その前処理過程で窒化ホウ素粒子同士の凝集が生じ、分散性の低下を引き起こすことがある<sup>4)</sup>。そこで、筆者らは、液中プラズマによる表面改質を試みた。プラズマは真空など低密度下の状態で発生させることが多いが、水溶液中や高温高圧水中であっても高いエネルギーを加えることで局所的にプラズマ発生できる<sup>5),6)</sup>。特に、水中プラズマによる粒子表面改質においては、水のプラズマ場由来の高密度な電子（後述の水和電子に関連）、OHラジカルに代表される高密度・高反応性なラジカルにより、粒子表面に水酸基が付与され、水溶液中への分散性が向上する<sup>7)</sup>。たとえば、カーボンナノチューブや炭素ファイバーの親水化に有効であることが報告されている<sup>8),9)</sup>。さらに、親水基を有するポリマーとの親和性の向上によりポリマー中での粒子均一分散、機械特性の向上が期待される。

## 2.1 液中プラズマによるナノ粒子表面改質

図1に液中プラズマによる表面改質装置の模式図を示す。100 mL ガラスビーカー内で NaCl (0.1 g/L, 250  $\mu$ S/cm) 水溶液 70 mL 中に六方晶窒化ホウ素粒子（平均粒径 0.2  $\mu$ m, Sigma-Aldrich Ltd.）2.0 g を分散させ、マグネチックスターラーにより攪拌させつつ、タングステン電極間（直径 1 mm $\phi$ , 電極間距離 4 mm）に電圧パルス（電圧ピーク値： $\pm 1.2$  kV, 電流ピーク値： $\pm 6$  A, 周波数：80 kHz, ピーク幅：0.75  $\mu$ s）を印加し水中プラズマを発生させ、表面改質を行った。処理時間は最大で 60 分とした。図2に窒化ホウ素粒子のゼータ電位のプラズ

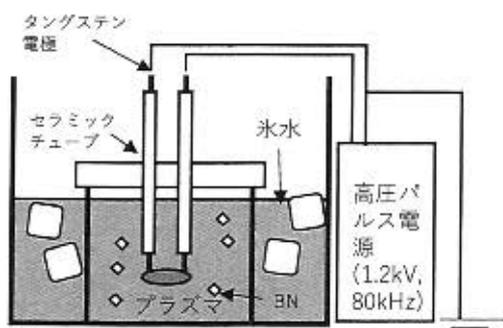


図1 液中プラズマ改質装置の模式図<sup>9)</sup>

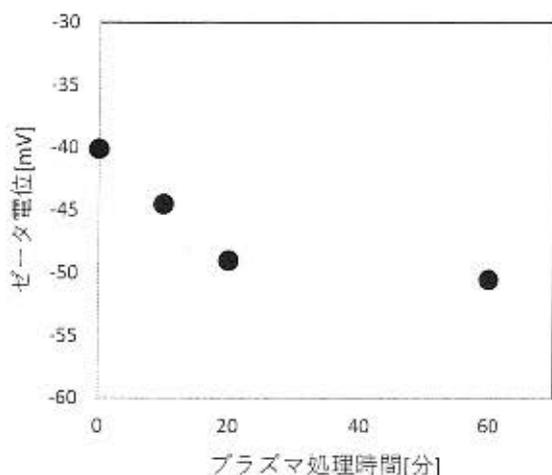


図2 液中プラズマ改質した窒化ホウ素粒子のゼータ電位の時間変化<sup>10)</sup>

マ改質時間変化をプロットする。プラズマ処理することで時間とともにゼータ電位は下がり、それとともに水中での分散性も向上した。ゼータ電位は20分で $-50$  mVに達し、それ以降は変化しなかった。IR分光分析によれば、プラズマ改質した窒化ホウ素には水酸基が付与されていることが確認された<sup>9)</sup>。続いてESR分光評価によれば、二次元構造の面内欠陥密度が大きくなることが示された<sup>10)</sup>。通常の強酸を用いた化学修飾法では、窒化ホウ素の化学的安定な面内欠陥は起こらず、もっぱらエッジのみが改質される。今回観察された窒化ホウ素の面内欠陥は液中プラズマの高密度、高活性化化学種の効果であるといえる。

## 2.2 タフコンポジット

プラズマ改質した窒化ホウ素粒子と超分子ポリマーの一種であるポリロタキサンから複合コンポジット材料を作製した。図3にマイクロX線CT装置による窒化ホウ素50 wt%コンポジット中の分散状態を示す<sup>9)</sup>。比較として未改質の窒化ホウ素を使ったコンポジットも示す。図中黒い箇所が窒化ホウ素粒子の存在を表す。未改質の窒化ホウ素を用いたコンポジットでは、直径 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ の窒化ホウ素粒子の凝集体が観察できる。一方、プラズマ

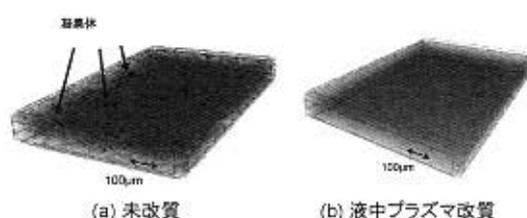


図3 X線CT像から算出した窒化ホウ素の分散状態<sup>9)</sup>

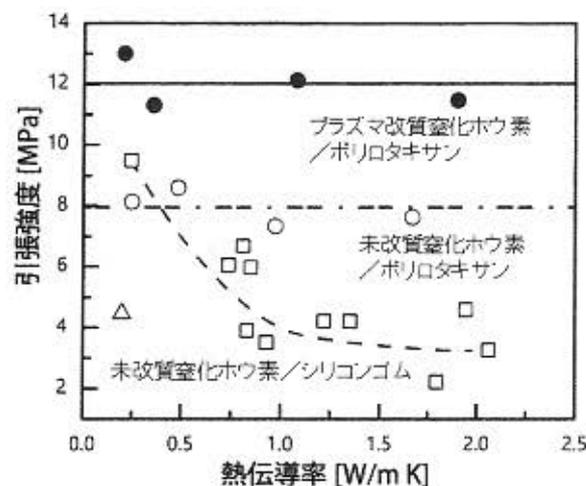


図4 熱伝導率と機械特性<sup>11)</sup>

改質した場合は、数十 $\mu\text{m}$ の黒い凝集体は見られず、均一で分散している。これは窒化ホウ素表面へ導入された水酸基がポリロタキサンとの親和性の向上したためであると考えている。

図4にポリロタキサンおよびシリコンゴムを母材としたコンポジット材料の熱伝導率と引張強度の関係をプロットする。シリコンゴムコンポジットは、熱伝導率の増加とともに引張強度が下がるという無機粒子濃度の増加による脆化現象が見られた。一方、ポリロタキサン複合材料は、熱伝導率が増加（窒化ホウ素濃度が増加）しても引張強度（機械強度）は変化しない。これはポリロタキサン特有の環動効果<sup>9)</sup>による。さらに、プラズマ改質窒化ホウ素のほうが引張強度は高くなった。これは、ポリマー中の粒子の分散性が向上したためである。このように、液中プラズマによればポリマー中へ高い分散性を有するナノ粒子を得ることができ、熱伝導性および機械特性に優れたコンポジット材料を得ることができた。次章で粒子表面の改質反応を理解するための液中プラズマの反応場の計測手法について述べる。

## 3. 時間分解吸収計測を用いた液中プラズマ中の水和電子挙動の観察

液中プラズマにおいては、プラズマ中の電子が水分子を電離あるいは励起し、水和電子、OHラジカル等の活性種を生成する。これらの活性種は、プラズマ反応場に

において重要な役割を果たす。水和電子は水中に生成された電子が自ら作る電場で6個の水分子を配向させ安定化した状態であり、強い還元力をもつので液中還元によるナノ粒子合成<sup>12),13)</sup>では重要な役割を果たすと考えられている。水和電子等の活性種の生成、消滅はフェムト秒～ナノ秒の非常に短い時間スケールで起こるので、その挙動を観測するには超高速の時間分解計測が必要とされる。本章では、ポンプ-プローブ法に基づく時間分解吸収計測システムを利用したフェムト秒レーザー生成液中プラズマにおける水和電子挙動の時間・空間分解計測について紹介する。

フェムト秒レーザーの作り出す強い光電場により水分子を電離でき、液中プラズマを比較的容易に生成できる。その電離はレーザーのパルス幅と同程度の短い時間スケールで起こる。前章で紹介された材料改質に用いられたプラズマとは特性が全く異なるが、フェムト秒の超高速現象を作り出すことができ、時間分解能等の性能評価が可能になることから、計測手法の検証を目的としてフェムト秒レーザー生成液中プラズマを計測対象とした。

### 3.1 実験配置

実験配置を図5に示す。実験には波長が800 nmのフェムト秒レーザーパルスが発生するチタンサファイアレーザーを用いた。ビームスプリッターを用いてビームを2つに分け、プラズマを生成するポンプパルス（エネルギー5 mJ, パルス幅50 fs）、計測に用いるプローブパルス（同0.1 mJ, 同50 fs）を発生した。ポンプパルスを合成石英キューベット中の溶液に集光照射し、液中プラズマを生成した。その直交方向からプローブパルスを入射し、プラズマを透過したパルスの強度 ( $I_{sig}$ ) とプラズマを透過する前に分割されたパルスの強度 ( $I_{ref}$ ) をバイプレーナ光電管により検出し、この強度比よりプローブパルスの吸収率を評価した。プローブパルスの光路長を調整し2パルスの遅延時間を変化させてポンプ・プローブ計測を行い、時間分解吸収計測を行った。水和電子は可視から赤外域の広い波長領域で吸収をもち波長720 nmで吸収係数が最大となる<sup>14)</sup>。波長800 nmにおいても吸収係数は大きく、チタンサファイアレーザーパルスは、プローブとしても吸収計測に適する。

プラズマを透過したプローブパルスをさらに分割し、レンズを用いてCCDカメラに結像し、密度変化を可視化するシャドウグラフ像を同時に観測した。この光路に屋根型プリズムを挿入することにより、干渉計を形成し電子密度計測も行った。

### 3.2 実験結果と考察

実験結果を図6に示す。図6の挿入図は、溶液が純水で観測されたプラズマのシャドウグラフ像である。この図においてプラズマを生成するポンプパルスは右から左に伝播している。集光の幾何学形状と同様の円錐形状のプラズマが観測されており、ポンプパルスが集光点（挿

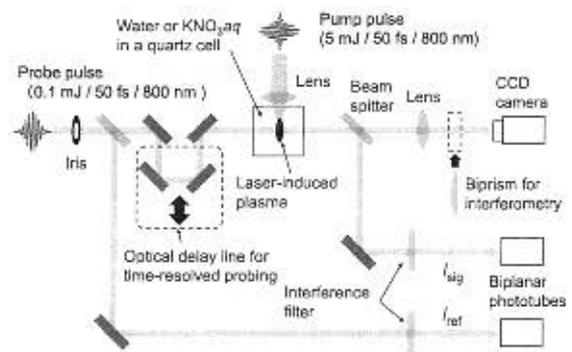


図5 時間分解吸収計測システムの配置図

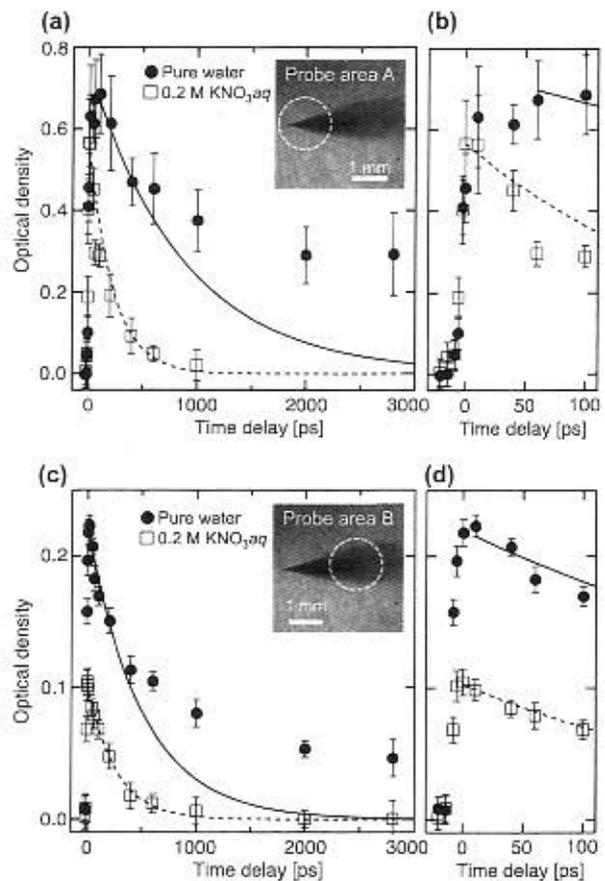


図6 (a) (b) 集光点近傍, (c) (d) 集光途中の時間分解吸収計測の結果. (b) (d) 遅延時間  $t = 0$  ps 近傍を拡大した図. 挿入図はプラズマのシャドウグラフ像で破線円が観測領域を示す

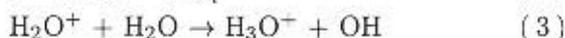
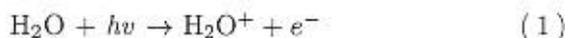
入図の左先端) に到達する前から電離が起こっていることがわかる。吸収計測においては、アイリスによってプローブパルスのビーム径を小さくして観測領域を制限することにより、空間分解計測が可能になる。挿入図の破線円が観測領域であり、図6(a) (b) は集光点付近、図6(c) (d) は集光途中の領域で計測を行った結果であり、シャドウグラフ像を吸収計測領域の同定にも用いた。

図6において黒丸が純水、白四角は濃度0.2 Mの $\text{KNO}_3$

溶液を照射したときの吸光度 (optical density) の遅延時間の依存性である。吸光度は  $OD = -\log(I_{sig}/I_{ref}) = \epsilon[e_{aq}^-]L$  で与えられる。  $\epsilon$  は 800 nm における水和電子 ( $e_{aq}^-$ ) の吸収係数、  $[e_{aq}^-]$  は水和電子の空間平均密度、  $L$  はプローブが通過するプラズマ長である。原理的には、吸光度を単発で 1 ショットごとに計測することが可能であるが、15 ショット程度の平均からデータ点を得た。エラーバーはショットごとのばらつきに起因する。ポンプパルスが集光点に到達した時刻を遅延時間  $t = 0$  ps とした。吸光度変化の大きい  $t = 0$  ps 近傍を拡大したものを、図 6 (b) (d) に示している。  $t = 0$  ps 近傍で 3.3 ps の遅延時間変化でエラーバーを超える優位な吸光度の変化が検出できており、少なくとも 3 ps 程度の時間分解能を実証することができた。

電子捕捉剤である  $NO_3^-$  イオンを含む溶液中では、純水よりも吸光度つまり水和電子の生成量が減少し、その寿命が短くなった。図 6 (a) の破線で示すように、指数関数的減衰を仮定した場合の寿命は 160 ps であり、捕捉の速度定数は  $k_1 = 2.2 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$  と見積もられた。図 6 (c) の結果からは、  $k_1 = 2.0 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$  と見積もられた。これらの速度定数は先行研究<sup>10)</sup> の値と良く一致しており、図 6 が水和電子挙動を示していることが確認できた。

つぎに純水中での挙動について議論する。水中では以下の過程を経て水和電子に加え  $H_3O^+$ 、OH ラジカル等が、大きさが数 nm 程度のスパーと呼ばれる局所領域で生成される。



(1) 式の過程の  $h\nu$  は光 (レーザー) が入射したことを意味する。水和電子は熱的拡散を起こす前に  $H_3O^+$  や OH ラジカルと短い時間で再結合 (ジェミニート再結合と呼ばれる) し、水和電子は消滅する。その寿命は 10~100 ps 程度であることが報告されている<sup>10)</sup>。一方、本実験では、指数関数的消滅を仮定すると、消滅初期 ( $t < 400$  ps) のデータから寿命は 900 ps (図 6 (a) の実線) と見積もられた。この寿命は先行研究より 1 桁程度長い。しかも、単純な指数関数的消滅では 600 ps 以降のゆっくりとした消滅を説明できない。

本実験ではプラズマを生成するポンプパルスのエネルギーが 5 mJ と先行研究の数十~数百  $\mu J$  に比べて 10 倍以上高く、プラズマの電子密度が高く、水和電子の生成量が多いと考えられる。図 6 の吸光度の絶対値は先行研究<sup>10), 17)</sup> よりも 100 倍以上高い、つまり水和電子の生成量が 100 倍以上高いことを示している。また、干渉計を用いた電子密度の計測では、図 6 (a) の集光点近傍の領域

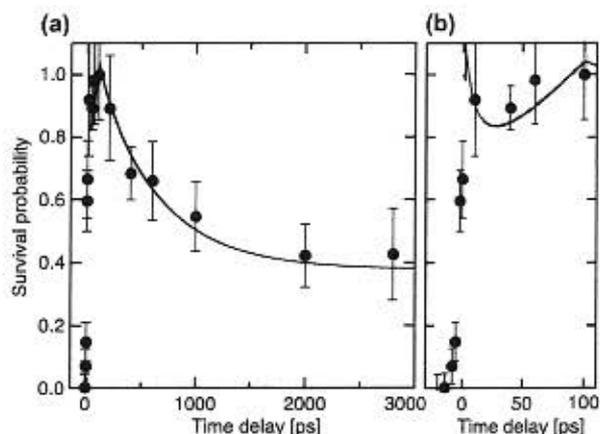


図 7 (a) 付加的な生成を考慮したモデルに基づく水和電子の生成、消滅曲線。(b) 遅延時間  $t = 0$  ps 近傍を拡大した図

では、  $10^{18} cm^{-3}$  程度の高い電子密度をもつプラズマが生成されていることがわかった<sup>18)</sup>。高密度のプラズマが生成されると、レーザーによる電離、励起に加え、プラズマ中の電子による水分子の電子衝突電離や励起を考慮する必要がある。つまり、(1) 式の光が電子になった過程が加わる。電子衝突による電離時間は、密度にも依存するがピコ秒~ナノ秒の時間スケールで起こる<sup>19)</sup>。図 6 (b) に示したように、  $t = 40$  ps で吸光度がいったん減少し始めるが、  $t = 100$  ps にかけて再び増加している。この水和電子生成量の再増加は、プラズマからの電子によるものと考えられる。そこで、これまでに提案されている水和電子の再結合モデル<sup>20)</sup> に付加的な水和電子生成を考慮したモデルを構築した<sup>18)</sup>。紙面の制限上、モデルの詳細は文献 18) に譲る。図 7 にこのモデルに基づく水和電子の生成、消滅過程と図 6 (a) (b) に示した実験結果を示す。モデルでは存在確率が与えられるので、図 6 (a) (b) の実験結果は規格化して表示されている。40~100 ps での特異的な生成過程、数 ns にわたる長い寿命を説明することができた。

図 6 (c) に示した集光途中の結果においても、消滅過程は単純な指数関数的ではなく、かつ 1 ns を超える長い寿命が観測されている。これも先に述べた、プラズマ中の電子が寄与した付加的な水和電子の生成の影響と考えられる。しかし、図 6 (a) の結果に比べて寿命は短い。吸光度の値は図 6 (a) の 1/3 程度で、水和電子の生成量が少ないことを示している。また、干渉計によって測定された電子密度も  $10^{17} cm^{-3}$  程度と図 6 (a) の集光点近傍に比べ低い<sup>18)</sup>。集光途中でポンプパルスの強度が低い場合、レーザー電場によって生成される電子の生成量が少なかったためと考えられる。図 6 (a) と (c) はレーザー強度の違いによる水和電子挙動の違いを示している。空間分解能は図 6 の挿入図の破線円で示された 1 mm 程度と高くはないが、空間分解計測の可能性を示すことでも

きた。

#### 4. まとめ

液中プラズマは、効率よく無機粒子に水酸基を付与できる反応場を提供し、改質粒子はポリマー中へ均一分散し、高充填率であっても優れた機械特性を有する複合材料を得ることができることが示された。

時間分解吸収計測を用いてフェムト秒レーザー生成液中プラズマ中の水和電子の生成、消滅過程を観測した。高出力フェムト秒レーザー生成液中プラズマでは、水和電子寿命が長くなることを明らかにできた。本研究で開発した手法は、液中プラズマにおける活性種挙動を解明するための有用なツールであり、材料改質に利用されるプラズマ反応場の解析に応用できるものと考えている。

(2020年1月12日受付)

#### 参考文献

- 1) 清水紀弘：ネットワークポリマー、**32**, 205 (2011)
- 2) K. Minato, K. Mayumi, R. Maeda, K. Kato, H. Yokoyama, and K. Ito: *Polymer*, **128**, 386 (2017)
- 3) Q. Weng, X. Wang, X. Wang, Y. Bando, and D. Golberg: *Chem. Soc. Rev.*, **45**, 3989 (2016)
- 4) 寺嶋和夫, S. Stauss: *表面科学*, **34**, 541 (2013)
- 5) N. Sakakibara, T. Ito, and K. Terashima: *J. Plasma Fusion Res.*, **94**, 441 (2018)
- 6) S. Horikoshi and S. Sato: *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **90**, 197 (2017)
- 7) K. Imasaka, Y. Kato, and J. Suehiro: *Nanotechnology*, **18**, 335602 (2007)
- 8) J. Hieda, T. Shirafuji, Y. Noguchi, N. Saito, and O. Takai: *J. Japan Inst. Metals*, **73**, 938 (2009)
- 9) T. Goto, M. Iida, H. Tan, C. Liu, K. Mayumi, R. Maeda, K. Kitahara, K. Hatakeyama, T. Ito, Y. Shimizu, H. Yokoyama, K. Kimura, K. Ito, Y. Hakuta, and K. Terashima: *J. Japan Inst. Met. Mater.*, **82**, 403 (2018)
- 10) T. Ito, T. Goto, K. Inoue, K. Ishikawa, H. Kondo, M. Hori, Y. Shimizu, Y. Hakuta, and K. Terashima: *Appl. Phys. Express*, **13**, 066001 (2020)
- 11) T. Goto, M. Iida, H. Tan, C. Liu, K. Mayumi, R. Maeda, K. Kitahara, K. Hatakeyama, T. Ito, Y. Shimizu, H. Yokoyama, K. Kimura, K. Ito, Y. Hakuta, and K. Terashima: *Appl. Phys. Lett.*, **112**, 101901 (2018)
- 12) T. Nakamura, Y. Herhani, D. Urescu, R. Banici, R.V. Dabu, and S. Sato: *AIP Adv.*, **3**, 082101 (2013)
- 13) V. K. Meader, M. G. John, C. J. Rodrigues, and K. M. Tibbetts: *J. Phys. Chem. A*, **121**, 6742 (2017)
- 14) P. M. Hare, E. A. Price, and D. M. Bartels: *J. Phys. Chem. A*, **112**, 6800 (2008)
- 15) J. M. Wiesefeld and E. P. Ippen: *Chem. Phys. Lett.*, **73**, 47 (1980)
- 16) H. Lu, F. H. Long, R. M. Bowman, and K. B. Eisenthal: *J.*

*Phys. Chem.*, **93**, 27 (1989)

- 17) S. Kratz, J. Torres-Alacan, J. Urbanek, J. Lindner, and P. Vohringer: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 12169 (2010)
- 18) N. Sakakibara, T. Ito, K. Terashima, Y. Hakuta, and E. Miura: *Phys. Rev. E*, **102**, 053207 (2020)
- 19) R. H. Huddlestone and S. L. Leonard: *Plasma Diagnostics Technique*, Academic Press (1965)
- 20) C. L. Thomsen, D. Madsen, S. R. Keiding, J. Thogresen, and O. Christiansen: *J. Phys. Chem.*, **110**, 3453 (1999)

#### [著者紹介]

伯 田 幸 也 君



1994年東北大学大学院工学研究科化学工学専攻博士課程中退、工学博士。1994年東北大学工学部助手。2001年産業技術総合研究所に入所。現在、ナノ材料研究部門副研究部門長、先端オペランド計測技術オープンイノベーションラボラトリ副ラボ長兼務、誘電体ナノ粒子製造と特性に関する研究に従事。

寺 嶋 和 夫 君



1985年東京大学大学院工学研究科金属材料学専攻博士課程中退、工学博士。同助手、講師、助教授を経て、現在、同大学院新領域創成科学研究科教授。専門は、プラズマ材料科学。

神 原 教 貴 君



2020年東京大学大学院新領域創成科学研究科博士課程修了、博士(科学)。2017年より先端オペランド計測技術オープンイノベーションラボラトリRAとして液中プラズマ反応場の分光計測に従事。現在、日本学術振興会特別研究員PDとして、極環境プラズマ科学の研究にも従事。

三 浦 永 祐 君



1991年大阪大学大学院基礎工学研究科物理系専攻博士後期課程修了、工学博士。1991年通商産業省工業技術院電子技術総合研究所入所。現在、国立研究開発法人産業技術総合研究所分析計測標準研究部門放射線イメージング計測研究グループ上級主任研究員。2016年より先端オペランド計測技術オープンイノベーションラボラトリ兼務。レーザー粒子加速、レーザー加工等、高強度レーザーとプラズマ相互作用の研究に従事。