小特集 新しい計測法で拡がる微粒子プラズマの世界 5. プラズマ中のナノ粒子とナノ粒子計測に関する応用

5. Nanoparticles in Plasmas and Applications for Nanoparticles Metrology

HÉNAULT Marie¹⁾, BOUDHIB Mohamed¹⁾, WATTIEAUX Gaëtan²⁾, LECAS Thomas¹⁾ and BOUFENDI Laïfa¹⁾* ¹⁾GREMI, University of Orléans, France, ²⁾LAPLACE, Université Paul Sabatier, France

(原稿受付:2017年8月29日)

本章は、微粒子プラズマの知識を用いたナノ粒子の特徴付けについて得られた結果の概要を与える. 実際、ナノ粒子の平均サイズと数密度は、ナノ粒子によってプラズマと放電の電気的パラメータに誘発される変更から推論され得る. これらの結果は、マルチアングルのレーザー散乱によって与えられる結果とよく一致していることが示される. 例えば、これらを組み合わせ、複素屈折率やフラクタル次元のような、別の性質にアクセスすることが可能である. 最後に、プラズマが維持されている限りにおいて粒子は気相に捕捉され続け得るので、レーザー誘起ブレークダウン分光法 (LIBS)を用いて、それらナノ粒子の化学組成を決定することが可能である. これらの特徴全ては、例えば、ナノ粒子の毒性を決定することに大いに使えるものである.

Keywords:

low-pressure plasma, dusty plasma, nanoparticles, nanoparticles characterization, metrology, sedimentation, LIBS

5.1 はじめに

異なる化学組成のナノ粒子(NPs)が,基礎知識[1-4]に 関して,ならびに,材料科学[5-7],マイクロエレクトロ ニクス[8-10],フォトニクス[11],生物学[12-14],医学 [15-17],環境[18]等のような種々の応用に関して,研究 者のより一層の注目を集めつつある.これらのナノ粒子 は,その性質がバルク材料とは全く異なっており,かつ, ナノ粒子のサイズに依存しているというユニークさ故に統 合的に扱われている.望んだサイズと,従って望んだ性質 に効率よく仕立てるため,プラズマ気相中におけるそれら 粒子の核生成と成長のメカニズムを理解するために多大な 努力が捧げられている.

ナノテクノロジーの驚異的な発展に伴い,生成されたナ ノ材料やナノ粒子のリスクに関連した疑問が増している. 事実,それらのサイズ範囲のために,NPs は人体組織に深 く滲入することができるため,深刻な健康問題を誘発する かもしれない[19].その毒性は,サイズやサイズ分布,結 晶相,形態,化学組成…等々のようなNPsの異なる特性に 関係している.

実際, ナノテクノロジーの発展は, NPsの検知や選別方 法に関する大きな需要を引き起こしている.したがって本 論文の目的は, プラズマが維持されている限りプラズマ気 相中に注入・捕捉され得るNPsの特性評価に関する堅固な ツールを構築するために, 低圧力の冷たいプラズマが如何 に用いられ得るのかを示すことにある.先行研究[20]は, ナノ粒子がプラズマ中で成長あるいはプラズマ中に注入さ れたとき,プラズマパラメータへのナノ粒子の劇的な効果 を前面に押し出している.事実,それら粒子は,現れるや 否や電子を付着させて,プラズマや放電の全ての電気的な パラメータを変更する.これら変化すべてはナノ粒子によ るものであり,ナノ粒子の検知や特性評価を与える重要な 情報を含んでいる.

はじめに,実験のセットアップとオペレーションの条件 についての記述を与える.次に,プラズマ体積に渡っての 平均的なナノ粒子のサイズと数密度を決めるために用いた 電気的方法について記す.これらの結果は,レーザー光の 散乱によって得られた結果と比べられる.第四のパート は,プラズマ支援堆積法を用いた粒子のサイズ分布の決定 に充てられる.最後に,レーザー誘起ブレークダウン分光 法(LIBS)を用いて NPs の化学組成が決定される.

5.2 実験のセットアップ

本研究を行うために、容量的に結合した容量放電誘導プ ラズマが用いられた. 直径 6 cm でギャップ 5 cm で隔てら れた 2 枚の平行平板から成り,一端が 10 cm の立方体セル に入れられた. 高周波 (RF) 13.56 MHz の発生器が,整合 回路を通じて上部電極にパワーを供給し、下部電極は接地 されている. 4 つの面が窓となっており、プラズマと、下 部のプラズマシース近傍に捕捉される粒子を観測すること を可能にしている. オペレーションの条件は次の通り:化 学的反応や微粒子 NPsの変化を避けるためにアルゴンのみ が用いられる. 圧力は,20から 100 Pa で変化し、RF パワー

1) GREMI, University of Orléans, 14 Rue d'Issoudun, 45067 Orléans Cedex2, France

2) LAPLACE, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne 31062 Toulouse, France

corresponding author's e-mail: laifa.boufendi@univ-orleans.fr

は2から10Wで変化する.

5.3 結果と議論

NPsの平均サイズと密度を推定する電気的方法は,電子 密度と自己バイアスの変化に基づいている.事実,失われ た電子は,球状コンデンサと考えられるナノ粒子に付着す る.もし,それら粒子が球状で同じサイズであると仮定す るならば,結果としてそれら粒子は同じ電荷を持つ.電子 密度の変化は

$$\Delta n_{\rm e} = \frac{4\pi\varepsilon_0}{\varrho} (V_{\rm p} - V_{\rm d}) r_{\rm d} n_{\rm d} \tag{1}$$

と書ける. ただし, V_P, V_d, r_d, n_d, e は, それぞれプラズ マポテンシャル, 微粒子のポテンシャル, 平均半径, 密度, 素電荷である. また, 自己バイアスの変化は, パワー電極 への帯電粒子種フラックスの変化に

$$\Delta V_{\rm DC} = -\frac{2.4\pi e^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2k_{\rm B}}} \frac{n_{\rm i}\overline{s}}{\sqrt{V_0 T_{\rm i}}} \frac{V(V_{\rm P} - V_{\rm d})}{\left(1 + \frac{S_{\rm G}}{S_{\rm S}}\right)C} r_{\rm d}^2 n_{\rm d}$$
(2)

のように関係付けることができる[21]. ただし, n_i ,V, V_0 , T_i , \bar{s} , S_G , S_A ,C は, それぞれイオン密度, プラズマ 体積,パワー電極に面したシースによるポテンシャル低 下,イオン温度,平均のシース幅,接地電極とパワー電極 の(実効)面積,反応装置内の浮遊容量の和である.

自己バイアス電圧の変化は、低域通過フィルターを用い ることによってパワー電圧から推定される.電子密度の変 化は、RF電圧波形とパワー電極への電流波形から推定さ れる電子密度の時間発展から推定される[22].図1は、ア ルゴンと非常に良く混合された反応前駆体としてのアセチ レンを用いた反応装置内で成長する、炭素粒子の平均サイ ズと数密度の時間発展を与える.これらの結果は、シラ ン-アルゴンガス混合プラズマ中で成長するシリコン粒子 に関するもの[23]と同じ傾向を示している.

図2は、プラズマに注入された酸化亜鉛粒子について、 電気的方法とマルチアングルレーザー光散乱で得られた平 均サイズの比較を示している.二つの方法で、かなり良く 一致している.



図1 アセチレンーアルゴン混合ガスの RF プラズマ中における、 炭素微粒子 NPs の密度と平均サイズと時間発展.

この図は、粒子がプラズマ中に注入されるとき、プラズ マは粒子の破砕には非常に効果的であるということも強調 している.実際、ここで二つの方法で与えられた平均サイ ズは、単一のナノ粒子に相当する.

これら二つの方法間での良い一致は, NPs の複素屈折率 やフラクタル次元のような別の特性へ近づく道を開く.現 時点で,この研究は途上にある.

堆積速度の計測は NPs のサイズ分布の決定を可能にす る. プラズマが消されたとき,捕捉効果は消滅し,重力,お よび,ガス粒子との相互作用による摩擦力の下でナノ粒子 は落下する[24]. この堆積速度は

$$v(t) = \tau g\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \tag{3}$$

で与えられ,その時定数τは

$$\tau = r_{\rm d} \frac{\rho}{4p\left(1 + \frac{\pi}{8}\right)} \sqrt{\frac{\pi k_{\rm B} T}{8m_{\rm n}}} \tag{(4)}$$

である.ただし, ρ , p, m_n は, それぞれナノ粒子材料の密度, ガスの圧力, ガスの原子質量である. 5 τ の後, NPs は, ナノ粒子の半径に比例する限界の一定速度 $v_1 = rg$ に達する.したがって, NPs がこの限界速度に達するよりも十分大きな距離だけ離れた位置に,もし二つのレーザービームが位置すれば,終端速度を計測することが可能であり,延いては NPs の半径を推定することが可能である.図3 は, ナノ粒子のサンプルの典型的なサイズ分布を与える.この種の解析は,例えば電子顕微鏡によって得られるものに比べて遥かに正確である.数百万個の NPs を一度に解析する可能性がある[25].

最後に、レーザー誘起ブレークダウン分光法によって、 ナノ粒子の化学組成を得ることが可能である.実際、プラ ズマはそれら粒子の良いトラップなので、それ故、パルス 状の高強度レーザーを用いてそれらを光らせ、生成された マイクロプラズマからの発光を解析することが可能である [26].この方法を用いると、ヘリウムプラズマ中で、密度 が7×10⁻¹⁵ kg/m³と同じくらい小さいという条件におい て、直径 50 nm 程度の酸化亜鉛 NPsの特性を明らかにする



図2 平均粒子サイズの電気的方法とレーザー光散乱法による比較.

Special Topic Article

ことが可能であった.図4は20個の連続したレーザーパル スから得られた典型的なスペクトルを与える.

この図は、一つのレーザーパルスに対して良い信号対雑 音比のスペクトルを得ることが可能であることを示してい る.したがって、ナノ粒子を構成している全ての化学成分 を同定することが可能である.

5.4 結論

本章では、プラズマ気相中に捕捉されたナノ粒子の特性 評価に関して、如何にすれば低圧力プラズマが用いられ得 るかについて示した.実際、「微粒子プラズマ」コミュニ ティによってこの20年間に獲得された膨大な知識を利用す ることが可能である.それら粒子がプラズマ中で成長ある いはプラズマ中に注入されたとき、NPs はプラズマや放電 の電気的なパラメータに劇的な変化をもたらす.微粒子へ 電子が付着することによるこれらの変化は、それら粒子の 平均サイズや数密度についての情報を含んでいる.これら の結果はマルチアングルレーザー光散乱によって得られた 結果と良く一致している.それ故、その二つの方法の組み 合わせが複素屈折率やフラクタル次元を決めるために利用 することを可能にする.プラズマが維持されている限りに おいて粒子は捕捉され得るので、それら粒子の化学組成が LIBS 法のお陰で確定することができる.

(翻訳:齋藤和史)

参 考 文 献

- [1] M. Hirt et al., Phys. Plasmas 11, 5690 (2004).
- [2] A.V. Ivlev et al., Phys. Rev. E 68, 026405 (2003).
- [3] Y. Nakamura and H. Bailung, Rev. Sci. Instrum. **70**, 2345 (1999).
- [4] J. Winter, Plasma Phys. Controlled Fusion 46, B583 (2004).
- [5] P. Roca i Cabarrocas *et al.*, Plasma Phys. Controlled Fusion **46**, B235 (2004).
- [6] S. Veprek et al., Appl. Phys. Lett. 66, 2640 (1995).
- [7] D. Zhou et al., J. Appl. Phys. 83, 540 (1998).
- [8] G.S. Selwyn et al., J. Vac. Sci. Technol. A9, 2817 (1991).
- [9] R.M. Roth et al., Appl. Phys. Lett. 46, 253 (1985).
- [10] ITRS, Technical Report, (2009). https://www.semiconductors.org/main/2009_international_technology_ roadmap_for_semiconductors_itrs/
- [11] L.D. Negro et al., Physica E 16, 297 (2003).
- [12] M. Bruchez et al., Science 281, 2013 (1998).
- [13] W.C. Chan et al., Science 281, 2016 (1998).
- [14] S. Wang et al., Nano Letters. 2, 817 (2002).
- [15] S. Sengupta et al., Nature 436, 568 (2005).
- [16] N.Y. Shi et al., Pharm Res. 18, 1091 (2001).
- [17] T. Siegemund et al., Int. J. Dev. Neurosci. 24, 195 (2006).
- [18] See for example: B. Nowack and T.D. Bucheli, Environ.



図3 プラズマ支援堆積法(実線)と透過型電子顕微鏡(ヒスト グラム)によるナノ粒子のサイズ分布.



図4 連続した20のレーザーパルスから得られた典型的な LIBS スペクトル.

Pol. 150, 5 (2007).

- [19] C. Buzea et al., Biointerphases 2, MR17 (2007).
- [20] L. Boufendi et al., J. Vac. Sci. Technol. A 14, 572 (1996).
- [21] G. Wattieuax et al., Phys. Plasmas 18, 093701 (2011).
- [22] M. Hénault et al., Phys. Plasmas 23, 023504 (2015).
- [23] L. Boufendi and A. Bouchoule, Plasma Sources Sci. Technol. 3, 262 (1994).
- [24] P.S. Epstein, Z. Physik, 54, 537 (1929).
- [25] G. Wattieaux *et al.*, J. Physics: Conference Series, 304, 012021 (2011).
- [26] Ch. Dutouquet *et al.*, Spectrochimica Acta Part B **83-84**, 14 (2013).