

「表面微細構造とレーザープラズマを組み合わせた液体の高感度微量分析」

兵庫県立大学大学院工学研究科

松本 歩

1 研究の背景と目的

福島第一原子力発電所の廃炉では、損傷した原子炉内部から核燃料が溶け落ちて形成したデブリを取り出して処分するという極めて困難な作業に立ち向かう必要がある。廃炉作業を安全かつ円滑に進めるためには、デブリの組成や原子炉内部の滞留水の成分を廃炉現場で調べることが望ましい。その手法のひとつとして、レーザー誘起ブレイクダウン分光法 (LIBS) が期待されている。LIBSとは、レーザーアブレーションで生成するプラズマの発光スペクトルを測定することにより、元素分析を行う手法である (図1)。試料の元素をその場で瞬時に同定できることから、宇宙や深海、原子炉などの極限環境で使用できるその場分析法として注目されている。これまでに、光ファイバーを通してレーザー光の照射とプラズマ光の検出を行うファイバー伝送LIBS装置が開発されている。ファイバー伝送LIBSでは、廃炉現場にある試料を遠隔で分析できるため、作業や装置への被ばくを最小限に抑えることができる。しかし、この手法は固体試料の分析に特化したものであり、廃炉現場に適した液体の分析手法は確立していない。現在、液体試料を固体基板上で蒸発させて、蒸発後の残留物にレーザー光を照射する蒸発乾固法 (図2) が検討されているものの、放射性物質を含む汚染水を取り扱うため、液量を最小限に抑える必要があり、検出感度に課題がある。また、光ファイバーで伝送できるレーザー光の強度に制限がある。

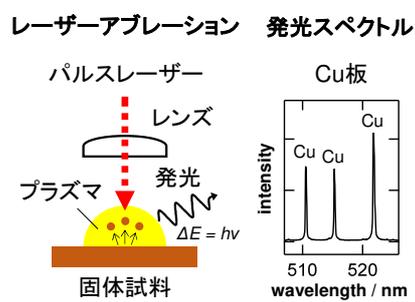


図1 LIBSの原理

本研究では、蒸発乾固法の基板として、置換析出および金属援用エッチング (図3) により作製したポーラスシリコンに着目した。これらの手法では、シリコン基板を溶液に浸すだけの簡便なプロセスで、貴金属ナノ粒子の析出および金属触媒直下のシリコンの選択的なエッチングが可能である。このように作製したポーラスシリコンは、光反射率や熱伝導率が極めて低く、ナノ粒子を有するため、アブレーション過程においてプラズマの生成効率が飛躍的に向上すると考えられる。また、孔壁を表面修飾することで、ポーラス層内に試料溶液を浸透させることができる。そこで、金属援用エッチングで作製したポーラスシリコン基板をLIBSに適用し、蒸発乾固物の検出感度向上を試みた。

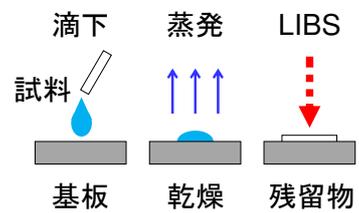


図2 蒸発乾固法

2 研究方法・研究内容

単結晶 n 型シリコン(100)基板 (0.5~10 Ω cm) を 0.5 mM (M: mol/dm<sup>3</sup>) のテトラクロロ金(III)酸と 0.15 M のフッ化水素酸の混合溶液 (278 K) に 30 秒間浸漬し、金ナノ粒子を析出させた。その後、0.08 M の過酸化水素と 6.6 M のフッ化水素酸の混合溶液 (298 K) に 30 秒間浸漬し、ポーラスシリコンを作製した。基板を硝酸 (343 K) に 30 分間浸漬し、表面を親水化した。

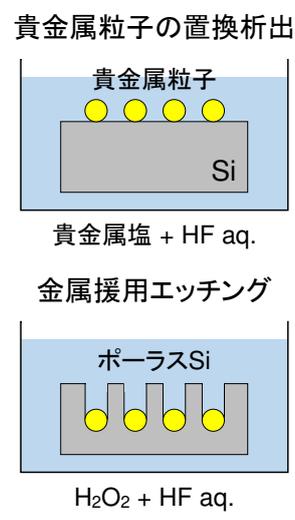


図3 ポーラスシリコンの作製

基板表面に 1 mM の塩化ストロンチウム水溶液を 5  $\mu$ L 滴下し、ホットプレート上 (373 K) で蒸発乾固させた。このとき、平パッキンを用いて試料溶液が広がる面積を 20 mm<sup>2</sup>に制限した。図 4 に LIBS のセットアップを示す。レーザー光源には、波長 1064 nm、パルス幅 6 ns の Nd:YAG レーザーを使用した。エネルギー 1.8 mJ/pulse のレーザー光を基板表面に集光照射し、プラズマを生成した。このとき、照射痕の直径は約 120  $\mu$ m であった。プラズマの発光を分光器に入射し、レーザー光照射から 1  $\mu$ s 後に 1  $\mu$ s の時間窓で発光スペクトルを測定した。レーザー光の照射位置を変化させながら 50 回の測定を行い、平均スペクトルを得た。

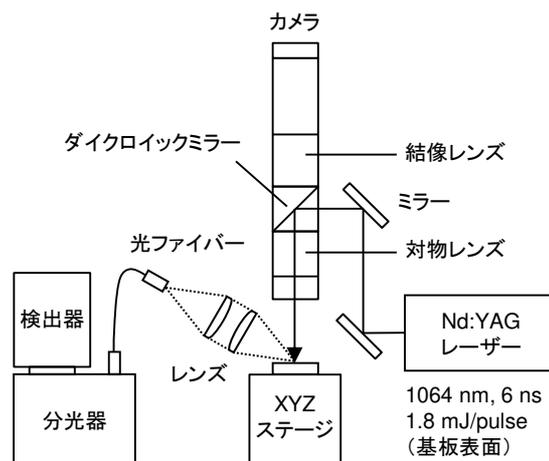


図 4 LIBS のセットアップ

### 3 研究成果

図 5 に金ナノ粒子析出後のシリコン基板の表面像、エッチング後の表面像および断面像を示す。置換析出により基板表面に金ナノ粒子が析出し (図 5a)、金属援用エッチングによって金ナノ粒子の直下のシリコンがエッチングされていることがわかる (図 5b,c)。このとき、ポーラスシリコンの孔径は 10~20 nm 程度、孔の深さは約 70 nm であった。

図 6 に平滑シリコン基板およびポーラスシリコン基板を用いて得られたプラズマの発光スペクトルを示す。ポーラスシリコン基板を用いることで、蒸発乾固物に含まれるストロンチウムの信号強度が著しく増大した (25 倍以上)。この結果は、限られた条件下でも液体の成分を高感度に検出できることを示している。また、金ナノ粒子だけでなく、銀ナノ粒子や白金ナノ粒子を用いて作製したポーラスシリコン基板でも蒸発乾固物の信号強度が増大することがわかった。

信号強度が増大した理由として、以下の 3 つの効果が挙げられる。(1) ポーラスシリコンの低い光反射率と熱伝導率。基板表面の光反射率が低いと、レーザー光の反射や散乱が抑制される。また、熱伝導率が低いと基板内部への熱拡散が抑制される。そのため、レーザー光のエネルギーが効率良く基板表面のアブレーションに使用される。(2) 金ナノ粒子の表面プラズモン効果。金ナノ粒子近傍では、表面プラズモン効果により、レーザー光の電場が増強される。(1)(2)の効果により、基板表面のアブレーション効率が向上し、プラズマ中の対象元素の密度や温度が上昇すると考えられる。(3) 試料溶液の浸透。蒸発乾固過程において、試料溶液がポーラス層

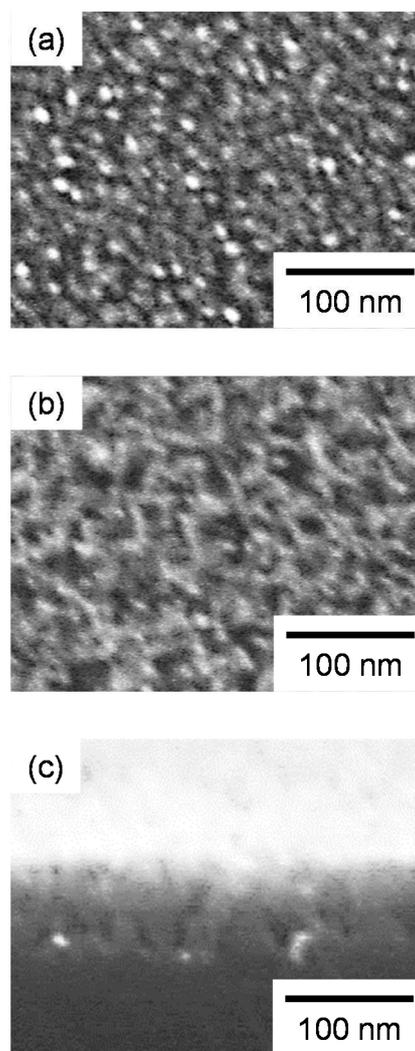


図 5 ポーラスシリコンの構造

に均一に浸透するため、蒸発後の残留物の偏りが抑制されると考えられる。これら 3 つの相乗効果により、蒸発乾固物の信号強度が著しく増大したと考えられる。

フォトダイオードおよびオシロスコープを用いて、レーザー光とプラズマ光の時間プロファイルを同時測定すると、ポーラスシリコン基板を用いることでレーザー光の照射からプラズマが立ち上がるまでの時間が短くなることがわかった。この結果は、基板表面のアブレーション効率が向上し、プラズマに与えられるレーザー光のエネルギーが増加したことを示している。また、ボルツマンプロット法により、スペクトル測定時のプラズマ中の原子の励起温度を推定すると、ポーラスシリコン基板を用いることでプラズマの温度が高くなることがわかった。さらに、レーザー光の照射位置を変化させても一定強度の信号が得られることがわかった。この結果は、蒸発乾固物の分布に偏りがなく、ポーラス層に試料溶液が均一に浸透したことを示している。

次に、孔の深さが異なるポーラスシリコンを用いて発光スペクトルを測定した。孔の深さは、金ナノ粒子を析出させた基板をエッチング液に浸漬する時間（エッチング時間）によって変化させた。なお、孔の深さはエッチング時間に比例して増加することがわかっている。図 7 にシリコンのエッチング時間に対するストロンチウムの信号強度（460.7 nm の発光線のピーク高さ）の変化を示す。ストロンチウムの信号強度はエッチング時間によって大きく変化した。この結果は、ポーラスシリコンの孔の深さを制御することで、より強い信号が得られることを示している。ストロンチウムの信号強度は、エッチング時間とともに増大し、エッチング時間 60 秒で最大値を示した後、低下した。エッチング時間 60 秒のときの信号強度は、平滑基板と比べて 40 倍以上となった。

ポーラスシリコンの孔の深さによって蒸発乾固物の信号強度が変化したのは、孔の深さとアブレーション深さの関係が変化したためと考えられる（図 8）。エッチング時間が短く、孔が浅いとき、孔の深さよりもアブレーション深さの方が大きい（図 8a）。この場合、孔が深くなるにつれて、ポーラス構造による増強

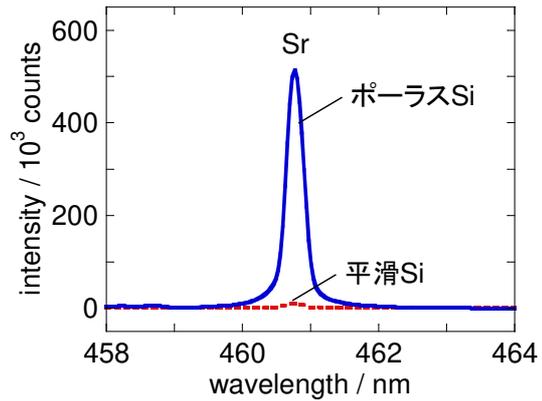


図 6 発光スペクトル

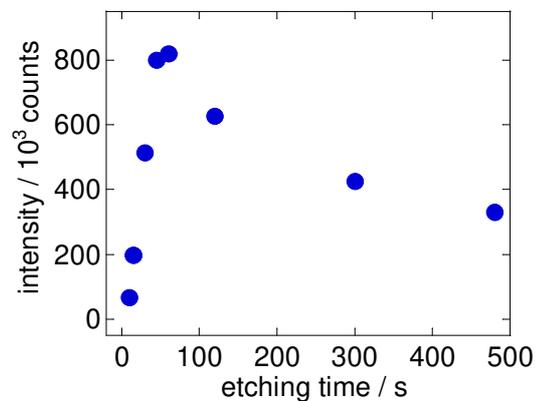


図 7 シリコンのエッチング時間とストロンチウムの信号強度の関係

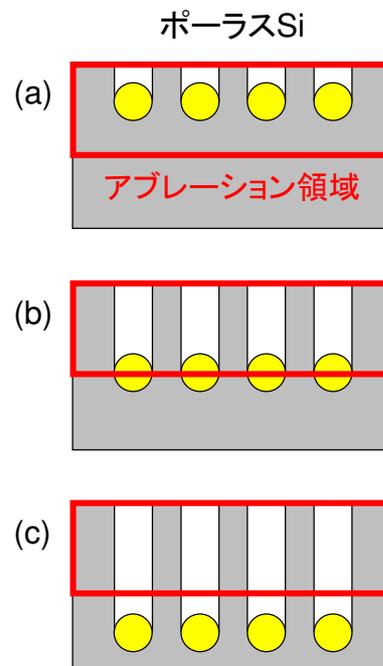


図 8 ポーラスシリコンの孔の深さとアブレーション深さの関係

効果が大きくなるため、信号強度が増大したと考えられる。また、孔の深さがアブレーション深さに近くなると（図 8b）、ポーラス層のみが効率良くアブレーションされるため、信号強度が最大値を示したと考えられる。さらにエッチングが進行し、孔が深くなると、孔の深さがアブレーション深さよりも大きくなる（図 8c）。このとき、蒸発乾固物が孔の底まで分布していると仮定すると、孔が深くなるにつれて、蒸発乾固物のアブレーション量が減少する。また、金ナノ粒子による増強効果が失われる。そのため、蒸発乾固物の信号強度が低下したと考えられる。

図 9 にシリコンのエッチング時間に対するストロンチウムの信号強度（460.7 nm）および金の信号強度（479.3 nm）の変化を示す。ストロンチウムの場合と同様に、金の信号強度もエッチング時間とともに増大し、最大値を示した後、低下した。このとき、ストロンチウムに比べて金の信号強度が急激に低下することがわかった。この結果は、アブレーション深さが孔の底まで到達せず、金のアブレーション量が急激に減少したことを示している。ストロンチウムの信号強度が緩やかに低下するのは、蒸発乾固物が孔の底だけでなく、ポーラス層全体に分布しているためと考えられる。また、信号強度が最大となるエッチング時間は、ストロンチウムの場合よりも金の場合の方が短くなった。この結果は、金ナノ粒子が部分的にアブレーションされるとき、すなわち、ポーラス層のみが効率良くアブレーションされるときに蒸発乾固物の信号強度が最大となることを示している。

近年、表面増強ラマン散乱の発展に伴い、レーザー光とナノ材料の相互作用に関する研究が盛んに行われている。しかし、本研究で取り扱ったようなプラズマ生成を伴う現象に関しては研究例が少ない。本成果は、新規分析技術の開発だけでなく、光とナノ材料の相互作用について新たな知見を与えるものと考えている。

#### 4 生活や産業への貢献および波及効果

本研究では、福島第一原子力発電所の廃炉現場における汚染水のその場分析技術の開発を目的として、貴金属ナノ粒子の置換析出および金属援用エッチングで作製したポーラスシリコン基板をLIBSに適用した。その結果、5  $\mu\text{L}$ の微量溶液からストロンチウムを高感度に検出することに成功した。本手法は、原子炉内部の現状調査をはじめとして、デブリ取り出し時の滞留水成分のモニタリング、放射性廃液の管理、周辺環境の汚染状況の把握など、廃炉工程の広範囲にわたって長期的な活躍が期待できる。

また、液体のその場分析は、河川や地下水などの水質のモニタリング、工業廃水の検査、めっき液の管理など、生活や産業において欠かせない技術である。近年、簡便かつ迅速に試料の元素を同定できるLIBSの需要が高まっており、半導体洗浄液中の微量金属の検出などにも応用されつつある。本手法は、簡便なプロセスで作製したポーラスシリコン基板を用いてLIBSの高感度化を実現するものであり、その場分析技術のさらなる発展に寄与できると考えている。

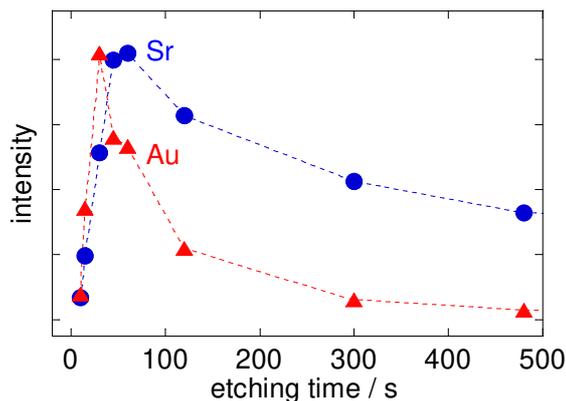


図9 シリコンのエッチング時間とストロンチウムおよび金の信号強度の関係（強度は最大値で規格化）