

Ar/H₂ プラズマによる腐食・変色銀の還元とその場発光分光 Reduction of tarnished silver by Ar/H₂ plasma and in-situ optical emission spectroscopy

京都工繊大工芸¹、広島大ナノ・バイオ融合研²

○ (M1) 塚本匡秋¹, (D) 細見圭¹, 高廣克己¹, 西山文隆², 横山新²

Kyoto Inst. Technol.¹, Hiroshima Univ.²,

○ Masaaki Tsukamoto¹, Kei Hosomi¹, Katsumi Takahiro¹, Fumitaka Nishiyama², Shin Yokoyama²

E-mail: m7617011@edu.kit.ac.jp

【緒言】銀は大気中の硫化水素や塩素ガスなど腐食性ガスとの反応により表面が変色し腐食が進行するため、銀を使った部品には、光沢低下や接点不良などの経年劣化が見られる。Ozaki ら[1]は、表面が腐食した銀ナノ粒子をアルゴンプラズマに曝露することで、銀ナノ粒子のプラズモン特性が回復することを報告した。その研究では、プラズマ曝露前後の表面組成・状態分析の結果、硫化銀 Ag₂S の金属銀 Ag への還元が見出されたが、プラズマによる還元機構は未だ明確ではない。そこで、本研究では、プラズマ曝露の有用性を示し、プラズマによる還元の主因を明らかにするために、腐食が進行した銀試料を、アルゴン/水素ガスによるプラズマに、幾つかの異なる条件で曝露し、曝露中のプラズマ発光分光を行うとともに、プラズマ曝露前後の銀試料の表面組成変化を調査した。

【実験】試料は単結晶シリコン[111]上にエピタキシャル成長した銀薄膜と 0.1 mm 厚の銀板を用いた。これらの試料は屋内大気放置により表面の変色が認められ、銀本来の金属光沢が失われていた。プラズマの発生には、Harrick Plasma PDC-32G を用いた。その際、予めガラス製チャンバー内を、圧力 0.7 Pa 以下に排気した。次に、マスフローコントローラ (HORIBA SEC-40) を用いて、いくつかの混合比でアルゴン/水素ガスを導入した。プラズマ曝露中、小型ファイバ光学分光器 (Ocean Optics USB2000+) を用いて、発光スペクトルを計測した。また、X 線光電子分光装置 (JEOL JPS-9010) により、プラズマ曝露前後の試料表面組成を分析した。

【結果】プラズマ曝露後の試料は、曝露前の試料と比べて銀本来の金属光沢を呈していることが観察された。各プラズマの発光スペクトルからは、含まれるアルゴンまたは水素ガス由来の発光と、波長 656 nm に原子状水素の発光スペクトル H_α 線を観測した。Fig.1 において、H_α 線の発光強度は、アルゴンガス単独

では、 $(35 \pm 8) \times 10^4$ cps であり、水素ガス単独の場合の 4 倍程度であった。X 線光電子分光の結果、プラズマ曝露により、S/Ag 比および Cl/Ag 比が大きく低下した。例えば Fig.1 に示したアルゴンプラズマを 5 秒間曝露した銀板試料では、還元率が 92% であり、水素ガスプラズマを 5 秒間曝露した銀板試料では、還元率が 68% であった。このように、銀試料の還元率には、ガス混合比などプラズマ生成条件による差異が見られた。

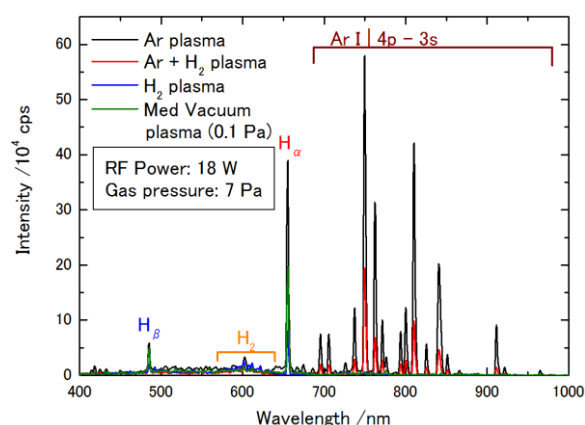


Fig.1: Optical emission spectra of by argon / hydrogen gas plasma.

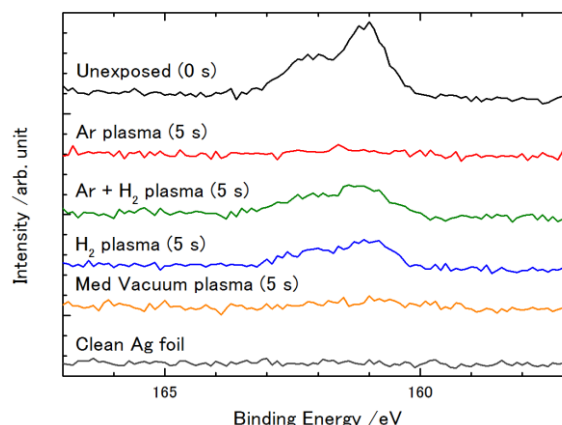


Fig.2: S 2p core-level photoelectron spectra of silver foils exposed to various plasmas.

[1] K. Ozaki et al., Appl. Surf. Sci. 357 (2015) 1816.