

講座

プラズマおよび気相成長を用いたナノ材料合成

Production of Various Nano-Materials by Using Plasma and CVD

1. はじめに

1. Introduction

三重野 哲

MIENO Tetsu

静岡大学・創造科学技術大学院

(原稿受付：2018年6月20日)

1.1 「マイクロメートルからナノメートルへ」

ノーベル物理学賞受賞で著名な米国の物理学者、ファインマンは、1959年、カリフォルニア工科大学で講演を行い、"There's plenty of room at the bottom." (ナノスケール領域にはまだまだ多くの興味深いことがある)の内容を紹介した。そして、この予測は、シリコン集積回路の形で実現し、現在、ナノメートル (nm) サイズの微細加工が、世界の活動に大きなインパクトを与えている。このシリコン加工には、反応性プラズマエッチングが欠かせない[1, 2]。一方、ナノメートル領域には、まだまだ多くの未開地があり、これからの大きな発展が期待できる。超小型機械の作製や分子の操作、医療へのナノ技術の応用などがある。ここでは、近年、急速に活発化している、ナノ材料の合成研究に注目し、「プラズマや気相成長を用いたナノ材料の合成」の基礎について俯瞰し、紹介する。

1.2 ナノ材料の可能性

原子・分子の反応を研究する「化学」は、0.1 nm のスケールであり、従来から行われてきたが、1 nm~100 nm のスケールでのナノ粒子についての研究は、まだまだ未開の領域がある。1985年、レーザー蒸発法を用いてサッカーボール型炭素分子フラレーン (C_{60}) が発見された (サセックス大学の化学者クロトー博士らによる[3])。この発見がブレイクスルーとなり、多くの科学者を刺激し、nmスケールの世界の物理・化学・材料に関する研究が、一気に加速した[4]。 C_{60} 分子の安定構造が知られるやいなや、アーク放電法による、より大きな籠状炭素分子 (高次フラレーンと呼ばれる)、 C_{70} , C_{84} , C_{100} …の分子が合成された。フ

ラーレンの籠内には、原子・分子を閉じ込めるのに十分な空間が存在する。ここに数個の金属原子を閉じ込めることができた。フラレーンも一種の有機分子と見ることが出来る。炭素の共有結合を用い、フラレーンの周囲に種々の官能基をつけたり、フラレーン同士を重合してポリマーを作ったり、種々のフラレーン誘導体が合成された。その後、すぐに、アーク放電で合成されたススの中に、ナノチューブが発見された (NECの飯島博士による)[5, 6]。この大きな発見の後、種々のナノチューブ形状が合成されていった[7, 8]。その一つは、カーボンナノコイルであり、スプリングや電磁コイルを連想させてくれる[9]。もう一つが、分子内包カーボンナノチューブ (ピーポッド) である[10]。簡単な方法で、ナノチューブ内に綺麗な分子配列が実現されている。その後、グラフェンシートの単離が報告された。古くから知られているグラファイトを極限まで薄くしたグラフェンに新たな応用の可能性が出てきた。プラズマやCVD法を用いたグラフェンシートの合成研究がなされており、透明電極や超高速FETの開発に用いられている[7]。

これらのナノ材料の合成には、似通った合成過程の型が見られる。図1 (a)がその模式図である。高温環境で、原料が気化し、活性な前駆体 (原子・分子) となる。それらが冷却する過程で種々の構造を作る (ナノ粒子構造、チューブ構造、シート構造など)。これらの安定化したナノ材料は、新原料として、種々の用途に用いられるであろう[11, 12]。

1.3 ナノ材料合成に関するシミュレーション

気相での結晶核形成過程は、雪の結晶発生などと関連し

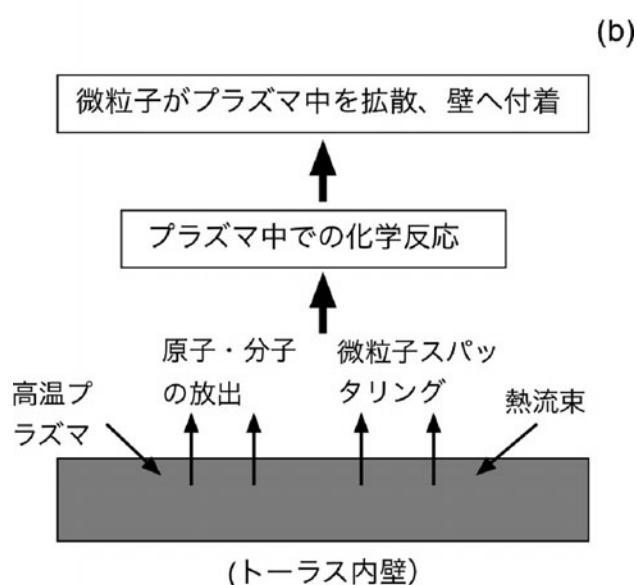
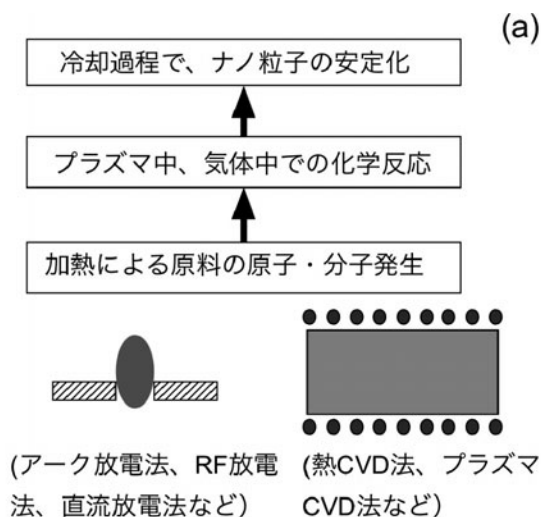


図1 (a)プラズマや高温条件を用いてナノ微粒子を合成する流れ。(b)トーラスプラズマにて壁から不純物が発生し、不純物微粒子が壁へ再付着する流れ。

て古くから研究がなされている[13,14].しかし、この臨界現象の解明は、まだ十分とは言えない。気相からのナノ粒子の発生についての計算機シミュレーションが多くなされている。一つの方法が、第一原理法に基づき、量子力学的にポテンシャル構造を計算し、原子結合を解明する方法である。しかし、この方法では、多原子モデルの場合、相当の時間がかかってしまい、あまり実施されていない。もう一つの方法が、分子動力的(MD)シミュレーションである[15].あらかじめ、近似的なポテンシャル構造を与えておき、連立運動方程式を解いて、原子結合を解明する方法である。計算量が多いが、規則的計算の繰り返しとなるので、扱いやすく、広く普及してきている。図2は、気相での炭素原子集団からフラレン分子が成長していく様子を計算した結果である[16,17].初期粒子数と温度を与えることにより、計算空間において、炭素ナノ粒子が成長していく様子がわかる。この手法は、プラズマエッチングやプラズマCVD法による膜合成のモデル計算にも使われている

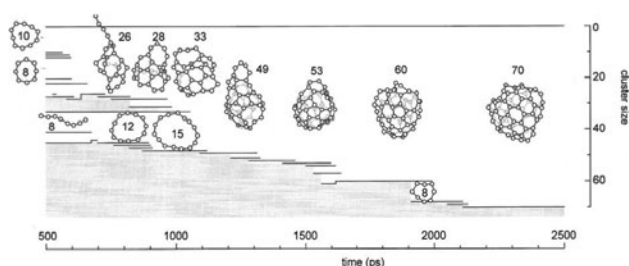


図2 有限空間中で炭素原子同士が結合してフラレンへ成長する過程の計算 (Ref.17より引用)。

る[18,19].多原子が関わるナノ粒子形成過程は、厳密計算が難しいため、近似的モデルを基にした、分子動力学シミュレーションが利用されていくであろう。

1.4 ナノ材料合成とプラズマ・壁相互作用

プラズマや気相を用いたナノ粒子合成過程は、トーラスプラズマにおけるプラズマ・壁相互作用と深い繋がりがあある。トーラス壁へは、高エネルギープラズマと高温ガスが飛来する。そのため、表面で物理スパッタリングや高温化学反応が起き、壁の原子・分子が高温プラズマへ放出されていく[20].高エネルギー水素同位体が、壁材料とどうい相互作用を起こすか、研究が進められている[21,22].壁からの不純物は、周辺プラズマ中で反応を起こし、ナノ微粒子となって、再度、壁へ堆積していく。図1(b)では、プラズマ・壁相互作用について、単純化したモデルが示されている。トーラス壁での不純物微粒子発生を、いかに抑えるかが重要な技術的課題となっている[23,24].ナノ粒子合成の過程とトーラス壁での不純物発生過程にはかなりの共通点があるので、今回、両者を並べる形で、講座を企画した。

1.5 講座内容

第2章では、アーク放電法を用いた炭素ナノ材料の合成方法、合成過程について述べ、ナノ材料の応用の可能性を紹介する。

第3章では、アーク放電法による金属内包カーボンナノチューブの合成について紹介する。アーク放電法を用いた単層カーボンナノチューブ(SWNT)や多層カーボンナノチューブ(MWNT)の合成は有名である。現在、このnmサイズのストローの中に原子・分子を納める研究が盛んに行われている。昇華したフラレンがナノチューブの中に、一列に納まったフラレン・ピーポッドは、ナノ世界の美しい形を見せてくれる。この空間に金属原子を詰めて行くと金属ナノワイヤーを作ることができる。ナノチューブ・ストローの鑄型があるので、太さが異なるサイズの金属線を安定に作ることができる。そして、炭素の殻がワイヤーの化学的安定性を維持してくれる。

第4章では、プラズマ化学気相成長法を用いたグラフェンの合成について紹介する。非常に薄い、厚さ1nm以下の結晶性グラフェンが容易に合成できるようになってきた。この二次元結晶は、特異な物理的・化学的性質を有し、新しい機能を有するナノ材料として応用が期待されている。こ

ここでは、プラズマを利用したグラフェンの材料合成法について述べ、現状での課題を挙げる。また、グラフェンの応用についても言及する。

第5章では、カーボンナノチューブをコイル状に巻いたカーボンナノコイルの合成について紹介する。通常、ナノチューブは、触媒粒子から直線状に成長するのであるが、触媒の成分を調整することにより、不均一成長が起きる。この性質を利用すると、コイル状材料の合成が可能となる。これまで、高温気相中での合成が行われてきたが、プラズマ状態との比較が重要と考えられる。

第6章では、単純な気相ではなく、気相と液相の界面にプラズマを発生させた時、どのような特徴が生じて、ナノ材料合成に、どのような影響を及ぼすかについて紹介する。昨今、液相は、水を基本成分とする概念から離れ、「イオン液体」と呼ばれる非水性物質を対象とする分野も含むようになってきている。この様な新しい状態とプラズマの関係が注目される。

第7章では、反応性プラズマのシース付近で発生する微粒子の発生機構と微粒子成長の制御について、レビュー的介绍を行う。これは、気相に存在する活性原子・分子が凝集し、多結晶などよりなる微粒子を生み出す過程である。プラズマ・シース境界で起きる自然発生現象は、基礎的かつ奥深い機構を持つと考えられる[25]。この微粒子発生機構は、トーラスプラズマの固体壁で起きる壁材料からの微粒子発生と関連がある。複合過程を経ながら、壁から発生する気体状原子が微粒子となり、プラズマ中を拡散し、堆積する。

第8章では、このトーラスプラズマで発生する微粒子の現状について、これまでの実験成果を元に報告する。炭素壁のみならず、金属壁からの微粒子発生が報告されており、いかに、微粒子発生を抑制するかが将来的課題となっている。この課題研究とナノ微粒子発生には、共通基礎過程があり、双方の繋がりを見つけることが期待される。

この講座は、8つの章より作られており、3号の連載記事となる。是非、読者の一読を望んでいる。

参考文献

- [1] プラズマ・核融合学会編：プラズマプロセス技術（森北出版，2017）。
- [2] 菅井秀郎：プラズマエレクトロニクス（オーム社，2000）。
- [3] ジム・バゴット：究極のシンメトリー（白揚社，1996）。
- [4] 篠原久典，齋藤弥八：フラーレンの化学と物理（名古屋大学出版会，1997）。
- [5] 齋藤弥八，坂東俊治：カーボンナノチューブの基礎（コロナ社，1998）。
- [6] 齋藤弥八：カーボンナノチューブの材料科学入門（コロナ社，2005）。
- [7] フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会編：カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック（コロナ社，2011）。
- [8] 齋藤理一郎：フラーレン・ナノチューブ・グラフェンの科学（共立出版，2015）。
- [9] S. Motojima *et al.*, Appl. Phys. Lett. **54**, 1001 (1989).
- [10] B. W. Smith *et al.*, Nature **396**, 32 (1998).
- [11] D. Vollath, Nanomaterials (Wiley-VCH, 2008).
- [12] Ed. G. Schmid, Nanoparticles (Wiley-VCH, 2010).
- [13] 黒田登志雄：結晶は生きている（サイエンス社，1984）。
- [14] 堀内千尋：煙の秘密（共立出版，1991）。
- [15] 佐藤 明：HOW TO 分子シミュレーション（共立出版，2004）。
- [16] Y. Yamaguchi and S. Maruyama, Chem. Phys. Lett. **286**, 336 (1998).
- [17] 丸山茂夫：小特集 炭素クラスター合成過程の分子シミュレーション，プラズマ・核融合学会誌 **75**, 921 (1999).
- [18] M. Taguchi and S. Hamaguchi, Thin Solid Films **515**, 4879 (2007).
- [19] 浜口智志：講座 分子動力学法によるエッチング表面反応シミュレーション，プラズマ・核融合学会誌 **77**, 1221 (2001).
- [20] 高村秀一：プラズマ理工学入門（森北出版，1997）。
- [21] D.E. Post and R. Behrisch, *Physics of Plasma-Wall Interactions in controlled Fusion* (Springer, 1986).
- [22] 高村秀一：境界領域プラズマ理工学（森北出版，2010）。
- [23] Y. Oya *et al.*, J. Nuc. Mater. **461**, 336 (2017).
- [24] Y. Oya *et al.*, Fusion Eng. Des. **113**, 468 (2016).
- [25] Y. Watanabe, J. Phys. D **39**, R329 (2006).



講座 プラズマおよび気相成長を用いたナノ材料合成

2. アーク放電を用いたナノ材料の合成

2. Production of Nanomaterials by Arc Discharge Methods

三重野 哲

MIENO Tetsu

静岡大学・創造科学技術大学院

(原稿受付：2018年6月20日)

アーク放電法を用いたナノ材料合成において、原料の高温加熱と高温中での化学反応、そして冷却安定化過程が重要である。ここでは、アーク放電法を用いたフラーレン、ナノチューブ、炭素ナノ粒子などの炭素ナノ材料の合成について紹介する。また、これらの応用について言及する。

Keywords:

arc discharge, nanomaterial, fullerene, nanotube, nanoparticle, cluster

2.1 はじめに

サッカーボール型炭素分子、 C_{60} （フラーレン）の合成法が1985年に発見された。ヘリウムガス中レーザー蒸発法を用いたナノ粒子合成であったが、その後、すぐにアーク放電法を用いた大量合成の方法が開発された。炭素ナノ材料の先駆的的成果が得られた訳だが、このニュースが世界に広まるや否や、関連研究が一気に始まった。フラーレンの化学分析、物性分析そして類似構造分子の研究である。図1にフラーレンの仲間クラスタの例が示されている。アーク放電法にて、 C_{70} 、 C_{78} 、 C_{84} …などの高次フラーレン

の合成がなされていった。次に、原子内包フラーレンの合成に成功している[1,2]。しばらくしてから、名城大学でアーク合成された炭素試料から、多層カーボンナノチューブと単層カーボンナノチューブが発見された。ナノスケールのストロー形状で、非常に安定なこのナノチューブについても、活発な研究がなされた[3-6]。竹節状ナノチューブ、金属入りナノチューブ、ピーポッド（フラーレンなどの分子が内包されたナノチューブ）などである[7,8]。一方、同時期に、サイズがやや大きい、10~100 nmの直径の金属内包炭素カプセル（コアシェル粒子）、バルーン状炭素、炭素ナノコイル、グラフェンシートの合成研究も盛んになった。

これらの合成過程には共通点がある。炭素原料を放電・プラズマ・高温環境で加熱し、気化し、活性状態にする[9]。ここで、不活性ガスの役割が重要である。原料分子とガス原子が頻りに衝突し、原料分子同士の衝突頻度を高め、拡散速度を下げている。そして、冷却過程で粒子の安定化が起きる。そのおよその流れは、図2にまとめられている。この流れは、炭素ナノ材料以外の微粒子合成（金属ナノ粒子、酸化物ナノ粒子、半導体ナノ粒子）の合成においても同様である[10-12]。

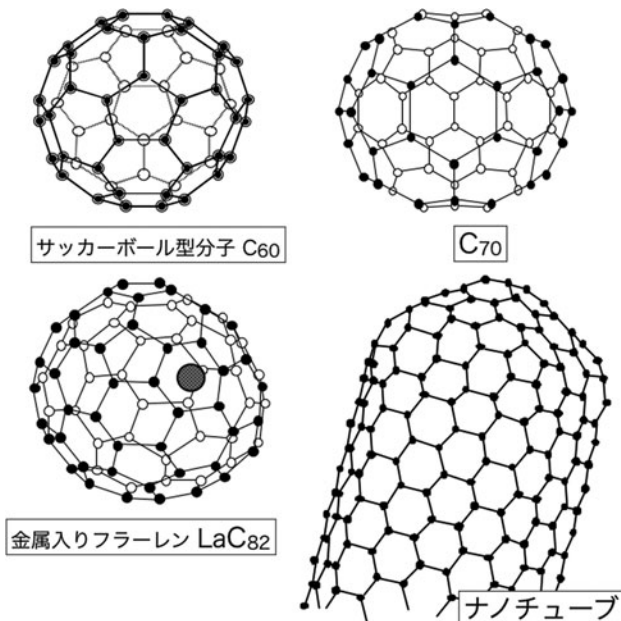


図1 フラーレンの仲間クラスタ。

2.2 アーク放電法による炭素ナノ材料の合成

アーク放電法によるフラーレン合成の場合、ヘリウムガス中で、プラズマからの電子が炭素陽極に衝突し、加熱し、電極から炭素原子を昇華させていく。電極周囲には多数のヘリウム原子が存在し、約10000 Kの温度環境で、原子・分子間の頻りに衝突が起きる。その後、炭素分子は、低温側へ拡散していくので、分子同士が結合し、変形を繰り返しながら冷却していく。冷却過程や容器壁への付着過程

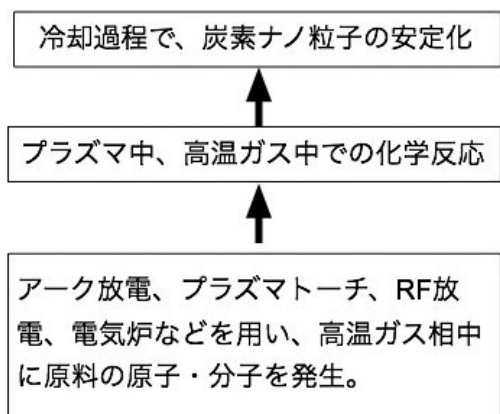


図2 高温加熱によりナノ粒子が合成される過程のモデル。

においては、安定した分子構造が生き残る。一方、活性炭素分子の一部は、お互いに結合しあい、網状（アモルファス状）炭素として容器壁に付着する。図3にそのモデル図が書かれている。高温ガス中のフラレン前駆体（ラジカル炭素分子）について、質量分析法を用いた研究がなされている。von Heldenらは、質量分析法とイオンドリフト法を駆使し、フラレン合成過程途中の炭素分子をサンプルし、分析した[13]。その結果が図4に示されている。横軸に炭素分子の炭素数、縦軸に分子移動度の逆数が取られている。ガス中で鎖状分子が成長し、リング状、3D立体分子へと成長していると読み取れる。炭素数が30以上になると、立体的な構造に変わっている。半経験的なシミュレーションにより、これらの分子の形状（環状型、プロペラ型、3次元型炭素型）が作られることが示されている（図5参照）[14]。

単層カーボンナノチューブ合成の場合、炭素陽極の中に触媒金属が加えられる（通常は、ニッケル+イットリウム）。炭素と同時に昇華した金属原子は、まず液滴状微粒子になる。その中に炭素原子が溶け込んでいるが、冷却される過程で、過飽和状態が発生し、金属微粒子からナノチューブが根元成長していく。適温で、根元部分へ炭素原子が供給される限り、ナノチューブ成長が続くと考えられる。応用と関係して、なるべく長尺のナノチューブ合成が試みられているが、1 mmを超えるナノチューブ合成は難しい状況である。

金属内包フラレンや炭素カプセルの場合も、似たような成長過程が考えられる。より一般的に、金属微粒子、金属酸化物微粒子、半導体微粒子の気相合成においても、同様であろう。例えば、スパッタ法で金属微粒子を合成する場合、金属表面に高速イオンやレーザービームが照射され、高エネルギー入射と原子の高温化が起き、バルク金属面から昇華したり、スパッタしたりする。真空環境では、この原子流はほとんど衝突無しに容器壁に到達し、金属薄膜となる。一方、希ガスや反応性ガスが有る環境では、ガス中で頻繁に衝突が起き、微粒子が合成されていく。

フラレンを合成するアーク放電法を若干改良するだけで、種々のナノ粒子を合成することができる。金属内包炭素カプセル（コアシェル粒子）、バルーン状炭素が合成さ

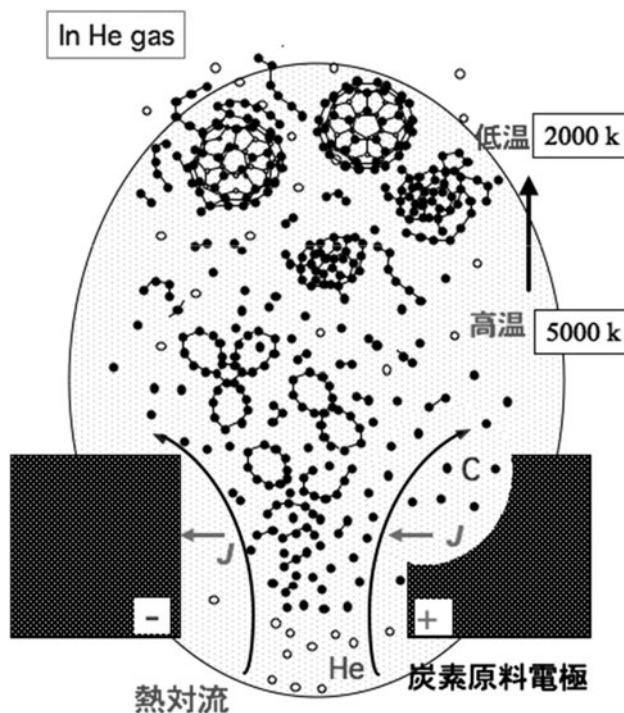


図3 アーク放電法において、炭素が昇華してフラレンが形成される過程のモデル図。

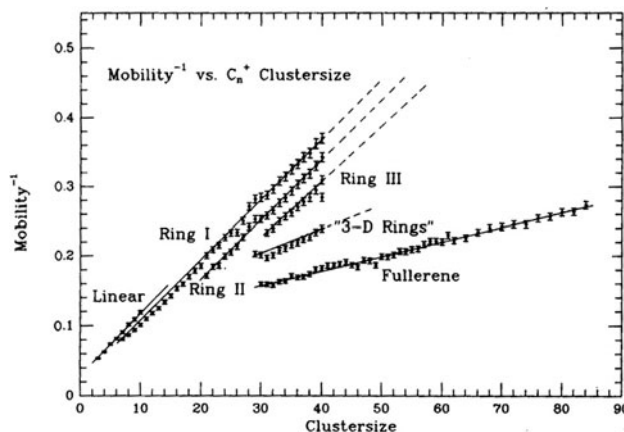


図4 気相合成される途中の種々の炭素分子を質量分析法により測定した結果。移動度の差を測定し、分子形状を決定している (Ref.13 より引用)。

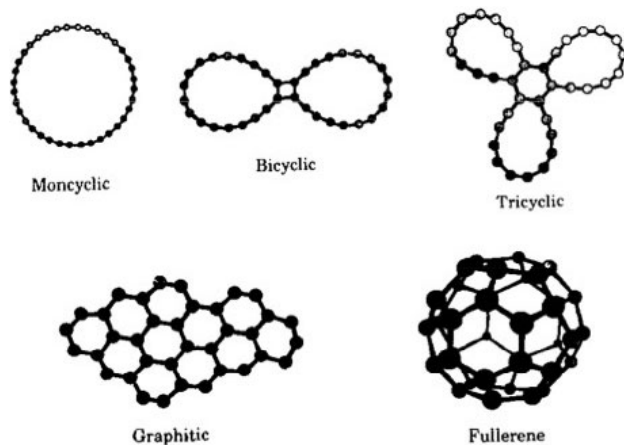


図5 分子化学計算により得られる準安定構造分子 (Ref.14 より引用)。

れる。コバルトを混ぜた炭素棒を陽極に使い、ヘリウムガス中でアーク放電させると、20 nm サイズのコバルト内包炭素カプセルを合成することができる。図6は、そのTEM写真である。この粒子は、大気中、液体中で大変安定であり、ナノ磁性材料への応用も期待される。ナノ粒子の大きな応用として、医療・診断への応用がある。ウイルスとほぼ同じサイズで不活性なナノ粒子は、体中へ導入することが可能である[15]。ウイルスの検知やウイルス感染治療の目的で、ナノ粒子を活用する研究が積極的に行われている[16, 17]。

アーク放電を用いた合成法において、種々の工夫がなされて、新奇なナノ材料合成、高効率合成や選択的合成の研究がなされてきた。放電方法において、DCアーク放電法、ACアーク放電法、バイポーラー・パルス放電法[18]、プラズマトーチ法、RFアーク放電法などが使用されている。昇華する炭素原料に触媒金属や付加原料を混ぜることはよく行われている。一方、高温ガス中での反応制御は、より難しい。高温環境で、化学反応と拡散過程が同時に起き、流体的運動が作用する。高温ガスの熱対流が、反応場の体積や反応時間を制限している。この制限を緩和するため、無重量・無対流条件での合成が検討されている。ジェット機の弾道飛行実験などを行い、重力と合成の関係が調べられた[19]。反応制御の別の方法として、電磁力の利用が考えられる。プラズマでは、電磁力が流体への外部力となりうるので、合成環境を変える重要な手段と考えられる。DCアーク放電装置に定常磁場を加え、ローレンツ力の効果が研究された。そして、炭素ナノ粒子の高効率合成に有効である事が示されている[20]。

2.3 炭素ナノ材料の応用

現在、マイクロメートルの世界の加工技術が進み、超小型機械や集積回路を組み込んだ装置が開発されている。し

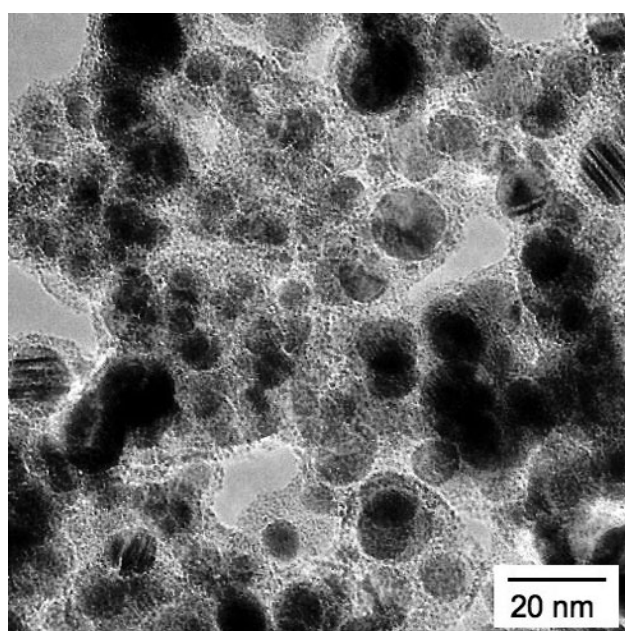


図6 コバルト粒子内包炭素カプセルのTEM写真。

かし、100 nm 以下の材料を積極的に使う装置の開発は、まだまだこれからである。特に、これから、医療ヘナノマシンを利用して行く流れが起きていくであろう。ここでは、炭素ナノ材料の応用の方向性についてまとめてみる[7]。

- (A) C₆₀などのフラーレン：OH基やCOOH基を付加し、水分散性にしたフラーレンを体内に入れ、治療や診断に使う研究がなされている。ガンの光線療法において、光感受物質としてC₆₀が検討されている。C₆₀誘導体が、エイズウイルスの繁殖を抑える能力を持つ。Gd原子を内包したGdC₈₂分子は、MRI用造影剤として有効である。C₇₀誘導体は、高い感光性能を持つ。C₆₀-ポリマー太陽電池の研究が進んでいる。サイズの異なるフラーレンが入れ子状に納まったオニオンフラーレンは、高い硬度と安定性を持ち、ベアリング材としての潜在性を持っている。C₆₀を重合させ、巨大な分子構造を作ることができるので、マイクロカプセルとしての応用が考えられる。
- (B) カーボンナノチューブ：電子エミッターとして有効であり、小型X線発生装置やディスプレイへの応用が期待される。アルミニウム電極にナノチューブシートを付けると、大面積の電気2重層が作られる。それがスーパーキャパシターとして利用されている。LSIの積層部分をつなぐ貫通電極(Via)としてナノチューブ利用が検討されている。透明電極材として研究が進んでいる。AFMの探針やナノピンセットへの利用が検討されている。ポリマー、合成ゴムにナノチューブを加えた高性能塗料、パッキン、Oリング、バンパー材への利用が研究されている。ナノチューブ・ポリマー化合物を用いた応用(導電性繊維、ポリマー発熱体、電磁波遮蔽材料など)[21]、ナノチューブ紡績糸(ヤーン)[22]の可能性が研究されている。高温環境での潤滑剤としての可能性が検討されている[23]。
- (C) グラフェンシート：高速集積回路のFET素子、透明電極フィルム、液体精製用フィルター、細胞支持膜などへの応用が研究されている。

参考文献

- [1] 篠原久典, 齋藤弥八: フラーレンの化学と物理 (名古屋大学出版会, 1997年)。
- [2] M.S. Dresselhaus *et al.*, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press, 1995)。
- [3] 齋藤弥八, 坂東俊治: カーボンナノチューブの基礎 (コロナ社, 1998年)。
- [4] 齋藤弥八: カーボンナノチューブの材料科学入門 (コロナ社, 2005年)。
- [5] P.J. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structure* (Cambridge University Press, 1999)。
- [6] 畠山力三 他: 小特集プラズマプロセスによるカーボンナノチューブの配向高成長の現状と課題, プラズマ・核融合学会誌 **81**, 651 (2005)。
- [7] フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会編: カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック (コロナ社, 2011年)。
- [8] 齋藤理一郎: フラーレン・ナノチューブ・グラフェン

- の科学 (共立出版, 2015年).
- [9] 三重野哲 他: 小特集アーク放電による炭素クラスターの合成と応用, プラズマ・核融合学会誌 **75**, 895 (1999).
- [10] 渡辺隆行, 田中康規: 小特集熱プラズマによるナノ粒子合成, プラズマ・核融合学会誌 **82**, 484 (2006).
- [11] N. Kodama *et al.*, J. Phys. D **47**, 195304 (2014).
- [12] TEKNA社ホームページ参照 (カナダ国・ケベック州).
- [13] G. von Helden *et al.*, J. Phys. Chem. **97**, 8182 (1993).
- [14] N.G. Gotts *et al.*, Int. J. Mass Spectrometry Ion Processes **149/150**, 217 (1995).
- [15] 静岡大学ナノバイオ科学研究分野編: ナノバイオ・テクノロジー (静岡学術出版, 2016).
- [16] 永津雅章: 応用物理 **83**, 818 (2015).
- [17] R. Hu *et al.*, Carbon **110**, 215 (2016).
- [18] K.H. Maria and T. Mieno, Vacuum **113**, 11 (2015).
- [19] 三重野哲 他: 小特集微小重力を利用したプラズマプロセスへの誘い, プラズマ・核融合学会誌 **83**, 129 (2007).
- [20] T. Mieno and N. Matsumoto, Synthesis and Applications of Carbon Nanotubes and their Composites, ed. S. Suzuki, (INTECH, 2013) 3-18.
- [21] Md. J. Rahman and T. Mieno, J. Nanomaterials **2015**, 978484 (2015).
- [22] 浜松カーボニクス社等で販売している.
- [23] L. Joly-Pottuz *et al.*, Tribology International **37**, 1013 (2004).



みえのてつ
三重野哲

静岡大学創造科学技術大学院・教授。静岡大学理学部卒業。東北大学大学院工学研究科・電子工学専攻 (佐藤研究室) 修了。東北大学助手, 静岡大学助手, 静岡大学助教授を経て, 現職。プラズマ科学を中心にした実験研究 (プラズマ物理, 炭素ナノ材料科学, 宇宙環境科学など) に積極的に取り組んでいる。



3. アーク放電法による金属内包カーボンナノチューブ合成

3. Synthesis of Metal-Encapsulated Carbon Nanotubes by Arc Discharge Method

小塩 明

KOSHIO Akira

三重大学大学院工学研究科分子素材工学専攻

(原稿受付：2018年6月22日)

カーボンナノチューブ内部には一次元の、まさしくチューブ状の空洞が存在する。その空洞に分子や物質が閉じ込められた様々な内包カーボンナノチューブと、その合成法について述べる。その後、金属内包カーボンナノチューブについて記述し、特にアーク放電法による一段階高効率合成法について紹介する。そして内包カーボンナノチューブ応用の可能性について述べる。

Keywords:

carbon nanotube, arc discharge, metal-encapsulated, endohedral, one-step synthesis, copper nanowire

3.1 はじめに

カーボンナノチューブ (CNT) は文字通り、“炭素原子”だけで構成された、直径が“ナノ”メートルサイズの円筒状の物質である。2 から数10層のグラフェンシート (炭素原子が平面状に結合した六角網面構造) が同心円状に入れ子構造となった多層カーボンナノチューブ (MWNT) と、1枚のグラフェンシートが円筒状に閉じた構造となった単層カーボンナノチューブ (SWNT) に大別でき、それらは製造方法や特性など相違点が多い。しかし、内部が中空でありアスペクト比が大きい (直径がナノメートルであるのに対し、長さは一般的にマイクロメートルであることが多い) 円筒の空洞空間を有するという点は、どちらのCNTでも共通の構造的特徴であると言える。

3.2 様々な内包カーボンナノチューブ

「CNT 内部の空洞に様々な物質を内包させることができるのではないか？」という考えは、CNT の発見直後に提案され、これまでに実に多様な研究例が報告されている。例えばフラーレンがCNT に内包された“ピーポッド (サヤエンドウ)”と呼ばれている内包CNTがある。C₆₀などの空のフラーレン[1]や多くの金属内包フラーレン (例えば Gd@C₈₂[2]など) が形成され、詳細な構造や電子状態が明らかにされている。他にも有機分子[3]、硫黄[4]、DNA [5]など様々な物質が内包されることがわかっている。内包物がCNTの細い一次元空洞に配列されることによって、通常では困難な電子顕微鏡での直接観察の実現や、バルクとは異なる特異な結晶構造や分子配列、物性が発現することが見出されている。

これら内包CNTの多くは、概して言うところの次のようにし

て作製することができる。まず、あらかじめ空のCNTを準備しておき、熱処理などによってその先端を開いておく。次に先端の開いたCNTと内包させたい物質をガラス管などに入れ、減圧し密閉する。これを加熱することによって内包物が、その蒸気圧でCNTの開端部から取り込まれるのである。内包物の種類によって多少のアレンジは必要であるが、最も確実に内包CNTを作製できる方法と言えるだろう。

3.3 金属内包カーボンナノチューブの形成法

金属内包CNTの研究はCNT発見直後から精力的に行われてきた。その作製法は大きく3種類に分類することができる。①あらかじめ作製した中空のCNTの先端を熱処理等によって破り、金属、あるいは金属塩を毛細管現象により吸い込ませる方法 (充填法)、②有機金属化合物を熱分解することにより、CNTの成長と同時に内部に金属を取り込む方法 (熱分解法)、③高温のプラズマによって炭素 (炭化水素ガスの場合もある) と金属を同時に分解・蒸発させる方法 (プラズマ法) である。

最も初期のころに行われた方法が充填法である。例えば、CNTと低融点金属のPbのアニーリングによるPb内包CNT形成[6]や、CNTとNiNO₃などの金属塩を含む硝酸溶液の中での熱処理によって、CNT先端が開き、Ni酸化物が流れ込むことによるNi酸化物内包CNT形成 [7] などがある。この充填法では、内包の効率がCNTの開端効率に大きく依存する。一方、熱分解法は一段階の反応で比較的効率よく金属の内包を実現することができ、現在最も報告数が多い。例えば、フェロセンやニッケロセンなどの有機金属化合物をキシレンやクロロベンゼンなどの有機溶媒に溶解

し、その熱分解によってFeNi内包CNTを生成する方法[8]や、硫酸銅のヘキサメチレンテトラアミン溶液などをオートクレーブで加熱することにより、液中で炭素被膜の銅ナノワイヤーを生成する方法[9]が報告されている。これらの方法は大量合成には向いているが、高結晶性のものを作製しにくい傾向がある。プラズマ法には金属基板上で炭化水素ガスを分解し、CNT成長と同時に金属を内部に内包させる方法などもあるが、アークプラズマを利用する方法がいくつか報告されている。一般的に水素を用いると効率よく金属内包CNTが生成することが知られている[10, 11]。一段階の反応であることや結晶性が比較的良いなどの特徴があるが、副生成物が多く、内包効率が良くない（連続的ではなく断続的に途切れている）などの問題もある。

筆者らが開発した金属内包CNT合成法は、アーク放電法をベースにした方法であるが、従来のアーク放電法と比較し原料金属の高濃度化などの工夫をすることで、極めて効率のよい金属内包CNT形成を実現した。特に銅を内包したCNT (Cu@CNT) (図1)は、内包率が極めて高く、従来法をはるかに凌ぐ高効率で形成可能となった物質である。大量合成も容易であり、様々な材料としての適用が拓けてきた。次にCu@CNTの一段階高効率合成法とその応用について述べる。

3.4 アーク放電法による銅内包カーボンナノチューブ合成

3.4.1 アーク放電法

アーク放電法は超微粒子やナノ粒子生成法[12]として以前からよく知られているが、フラーレンやCNT生成法としても極めて有効であることが知られている。本稿では詳述しないが、様々なナノカーボン物質生成法の一つとして研究の対象となっており、それぞれ独自の改良を施している。その一つが水素アーク放電法である。水素ガス中で放電を行うとアモルファスカーボン、カーボン微粒子などの副生成物の生成が抑えられ[13]、同時に様々な特徴的な構造を持つCNT(中心まで層の詰まった密な構造のMWNT[14]や二層CNT[15]など)が生成できることが報告がされ

ている。

アーク放電法による銅内包CNT合成は、この水素アーク放電法をベースにしている。基本的な装置構成は、一般的な直流アーク放電装置と同じである。特徴は、陽極として用いる炭素電極の作製法である。直径5mm、長さ50mmの炭素棒の中心に、直径3mm、長さ30mmの穴を開け、銅粉末を充填した。陰極には直径20mm、長さ50mmの炭素棒を用いた。チャンバー内を排気した後、水素を大気圧(0.1MPa)になるように満たした。放電中は、500ml/minの流量で流した。陽極と陰極を接触した後、電極間に50-90Aの電流を流した。自動電極送り装置を用い、電極を1-2mmほど離し、アーク放電プラズマを発生させた。放電とともに陽極は先端から消耗していくので、自動電極送り装置によって電極間の距離を保ちながら、1分間放電をした。放電終了後、アルゴンを流し、空冷した。冷却後、放電チャンバー内に堆積した煤を回収した。

3.4.2 銅内包カーボンナノチューブの構造と特徴

放電後、チャンバー内壁に堆積した煤を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した結果が図2である。多量の繊維状生成物が含まれていることがわかる。通常のアーク放電生成物(フラーレン煤)中によく見られるアモルファス炭素粒子は、ほとんど含まれていない。この繊維状生成物のほとんどすべてがCu@CNTであり、おおよその見積もりでは、純度は約90%であった。

図3は上記のSEM観察像に対応する、透過型電子顕微鏡(TEM)像である。濃いコントラストで見えている部分がCNT内部の銅である。CNT内部の末端まで隙間なく内包されていることがわかる。わずかではあるがCuが内包されていない中空のCNTも含まれているが、その割合は10%未満であり、内包率が従来になく極めて高いことが本方法の特長である。その1本1本を個々に注目すると、銅が内包されているものは末端に至るまで完全に内包されており、一方、内包されていないものはまったく内包されていない。つまり、隙間をあけて断続的に途切れて内包されることが無いのである。長さは厳密には測定できないが、数 μm 程度と見積もることができる。直径は10~50nmであった。

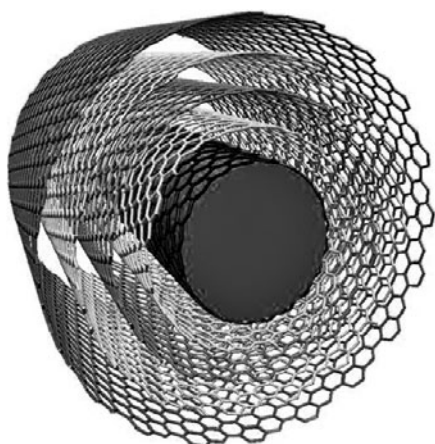


図1 金属内包CNTのモデル図。

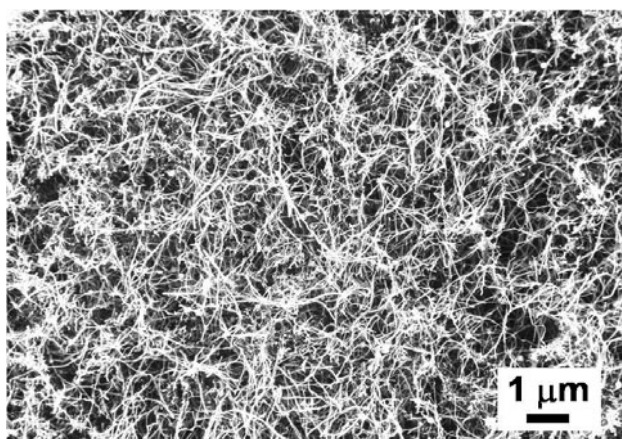


図2 Cu@CNTのSEM像。

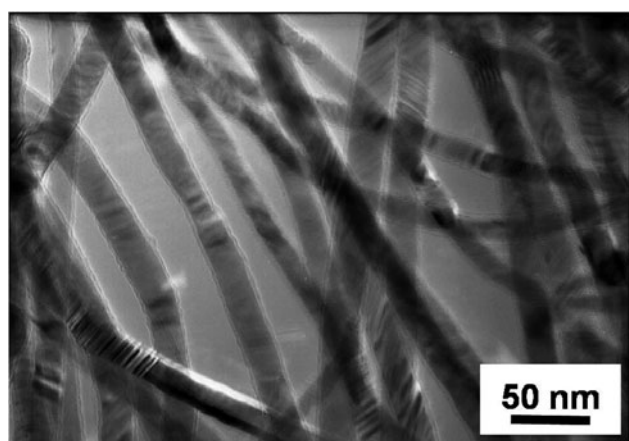


図3 Cu@CNTのTEM像.

Cu@CNTのCNT層は、すべて10層未満のMWNTである(図4)。その中でも5-6層のものが非常に多く、CNTとしては大きな直径をもつ薄いMWNTであると言える。内部の銅は多結晶の銅がワイヤー状に成長したものであると考えられる。高分解能TEM観察では、面心立方格子の銅の(111)面に対応する、約0.21 nmの格子間隔が広範囲に連続していることが明らかとなっている。

3.5 銅内包カーボンナノチューブの応用と課題

銅ナノワイヤーは大きいアスペクト比を有する、電導性の良い一元構造体ではあるが、種々の物質との混合・成型などの処理過程で極めて酸化されやすく、良電導性が損なわれる。しかし、Cu@CNTの場合は、CNTで表面が被覆されているために、内部の銅の酸化を防ぐことができる。さらにCNT自身も電導性を有するために、本来の銅ナノワイヤーの良電導性を損なうことなくCNTコーティングされている物質であると言えるだろう。簡易な測定ではあるが、これまでにバルクの銅に匹敵する電導率を示す結果も得られている。また、いくつかの液体に対して良い分散性を示すことも明らかとなっている。このようなCu@CNTの特異な構造や特性、そして大量合成の実現から、様々な材料への応用展開が可能であると考えられる。1本のCu@CNTに注目した、微細配線や電界放出源などのナノ材料への適用はもちろんであるが、やはり、「大量に手に取れる材料として利用できる」メリットを生かした、バルク材料としての利用に非常に期待が持てる。例えば、導電膜などの導電性材料や電池電極の導電助材などへの利用が有望である。

さらに、生成したCu@CNTに後処理を施すことによって発現する構造変化は、新たな材料創製へのアプローチとして適用できるかもしれない。例えばCu@CNTを高真空中で加熱すると約500°Cで、CNTの先端部から銅が溶出する。バルクの銅の融点(1085°C)と比較して、極めて低い温度で銅が溶出することになる。溶出後の銅は球状の銅微粒子となり、CNTは初期構造を保ったまま中空のMWNTとして残る。この溶出現象を利用して、1本のCNTの簡便な電極間接合が可能になるのではないかと考えている。電子顕微鏡で観察しながら1本のCu@CNTを操作し、通電

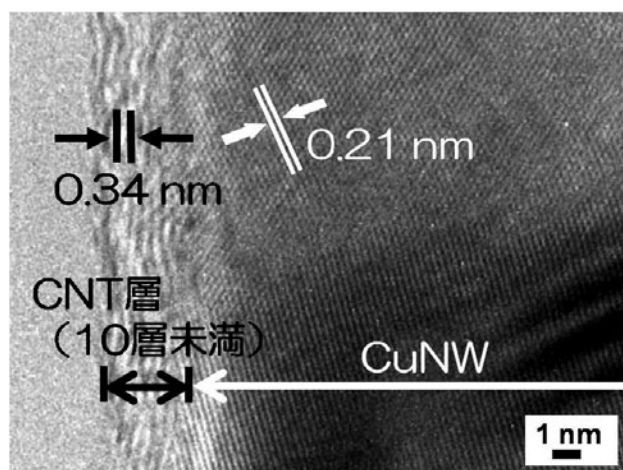


図4 Cu@CNTの高分解能TEM像.

することで内部の銅を溶出させる、いわゆる“ナノ溶接”の研究はすでに報告されている[16]。それに対し本方法で得られる高純度のCu@CNTを試料として用いれば、電子顕微鏡内のマニピュレーションではなく基板上への分散液展開によって、特殊な装置・技術を必要とせず、より簡便かつ効率よくナノ溶接を実現できる可能性がある。ナノ溶接のみならず、Cu@CNTを樹脂等に埋め込んでおき銅を溶出させることで、大気に触れることなく表面酸化のない清浄な銅ナノ粒子を“その場形成”することができる。現在のところ銅だけでなく銅合金(例えばCu-TiやCu-Geなど)もCNTに効率よく内包でき、しかもそれらの溶出温度は銅の場合よりもさらに低い300°C程度であることが分かっている。銅や銅合金以外にも多くの種類の金属に対し本方法が適用できることが理想ではあるが、現在のところ、それは実現できていない。銀やシリコンなどで内包CNTあるいは内包炭素ナノ構造体等を生成できることがわかっているが、銅に匹敵する効率での内包には至っていない。これはアーク放電法によるCu@CNTの一段階形成メカニズムの解明とも密接に関連しており、種々の材料としての評価と並行して研究を推進する必要がある。

参考文献

- [1] B.W. Smith *et al.*, Nature **396**, 323 (1998).
- [2] K. Hirahara *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85**, 5384 (2000).
- [3] M. Koshino *et al.*, Science **316**, 853 (2007).
- [4] T. Fujimori *et al.*, Nature Comm. **4**, 2162 (2013).
- [5] M. Iijima *et al.*, Chem. Phys. Lett. **414**, 520 (2005).
- [6] P.M. Ajayan and S. Iijima, Nature **361**, 333 (1993).
- [7] S.C. Tsang *et al.*, Nature **372**, 159 (1994).
- [8] R. Lv *et al.*, Carbon **45**, 1433 (2007).
- [9] B. Deng *et al.*, J. Phys. Chem. B **110**, 11711 (2006).
- [10] A.A. Setlur *et al.*, Appl. Phys. Lett. **69**, 345 (1996).
- [11] Z. Wang *et al.*, Carbon **44**, 1845 (2006).
- [12] R. Ueda, Progress in Materials Science **35**, 1 (1991).
- [13] X. Zhao *et al.*, Carbon **35**, 153 (1997).
- [14] Y. Ando *et al.*, J. Cryst. Growth **237**, 1926 (2002).
- [15] H. Qiu *et al.*, Carbon **44**, 516 (2006).
- [16] L.X. Dong *et al.*, Nano Lett. **7**, 58 (2007).



こ しょう あきら
小 塩 明

三重大学大学院工学研究科分子素材工学専攻・助教，主な研究分野はナノ材料化学，特にカーボンナノチューブや炭素ナノ粒子等のナノカーボン物質と，金属ナノワイヤー，ナノ粒子等の新規合成法の開発と構造・物性評価，それらの材料素材への展開について研究しています。趣味はサイクリングと山登りで，最近では近場の低山の麓まで自転車で駆けつけ，登っています。



講座 プラズマおよび気相成長を用いたナノ材料合成

4. プラズマ化学気相反応を利用したグラフェンの合成

4. Synthesis of Graphene by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Reaction

林 康明

HAYASHI Yasuaki

京都工芸繊維大学

(原稿受付：2018年7月25日)

グラフェンの中の電子移動度はシリコンに比較して桁違いに大きく、高速の電界効果トランジスタ(FET)の材料として期待されている。プラズマ化学気相反応を利用したグラフェンの合成方法は、ドメインサイズが小さいという課題を残しているものの、低温成長や非金属基板上での成長が可能であり、高速の電子デバイスをめざしたグラフェン作製法として期待される。

Keywords:

graphene, plasma-enhanced CVD, chemical vapor deposition, radical, precursor

4.1 グラフェンの特徴と応用

グラフェンは炭素の六員環がシート状に繋がった二次元物質である。グラファイトから剥離された十数層程度のグラファイト膜については、1970年代にすでに、その電気的特性が調べられている[1]。一方、単層のグラファイトはグラフェン(数層の場合は多層グラフェン)と呼ばれる。線形のバンド構造を持ち、電子は質量ゼロのディラック・フェルミオンとなり、光速の1/300の速度で伝搬する[2,3]。単層グラフェンは、2004年に、A. GeimとC. Novoselovにより、HOPG(高配向性熱分解グラファイト)からスコッチテープ剥離という極めて簡単な方法で抽出が行われ、その驚異的な電子物性が明らかになった[4,5]。

グラフェンを電子デバイスの材料として用いる場合、基板上に直接成長することが望ましい。そこで、熱CVD法によりニッケルや銅の金属基板上にグラフェンを成長する技術が開発された[6,7]。熱CVD法では、 CH_4 などの炭化水素系ガス分子の解離を基板表面で行うため、基板温度を 1000°C 程度以上に上げる必要がある。プラズマ中では高速電子との衝突により分子が分解するので、プラズマを利用したCVDプロセスでは、その分、基板温度の低温化が可能となる。そこで、表面波励起のマイクロ波プラズマCVD法を用いてグラフェンを低温で成長する実験が行われた[8]。また、水素ラジカル支援による高周波プラズマ[9]、高周波リモートプラズマ[10]、高周波マグネトロンプラズマ[11]を用いた方法も開発された。しかしプラズマCVD法の課題は、グラフェンの結晶サイズ、つまりドメインサイズが熱CVD法を用いた場合と比べて小さいことである。

グラフェン中での電子の移動度について、 SiO_2 基板上で $40,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ の値が測定されており[12]、この値はシリコン中よりも一桁以上大きい。さらに、基板のない宙づり

の状態では $200,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ の値が報告されている[13]。こうした特徴から、グラフェンをチャンネル材料として用いた高速の電界効果トランジスタ(FET)の実現が期待されている。しかし、単層グラフェンのエネルギーバンド構造におけるバンドギャップはゼロであるため、グラフェンFETのデジタルデバイスはオフ状態での電流が大きくて実用に向かない。そこで、バンドギャップを形成するために、シートの一方向を切り取ってリボン状にしたり[14]、二層グラフェンに電界を垂直方向に印加したり[15]する工夫が必要となる。

グラフェンFETの実用化までには解決しなければならない課題は多い。FETの試作においても、別の方法で作製したグラフェンを基板上に転写して利用している場合がほとんどである。本稿では、デバイス化に必要なグラフェンの基板上直接成長に、プラズマ化学気相反応を利用することについて述べる。マイクロ波プラズマを利用したグラフェンの合成については、本学会誌でも既に記事があるので[16]、特に、13.56 MHzの高周波プラズマを用いたグラフェン合成法や基板表面の影響について説明する。

4.2 プラズマを利用したグラフェンの合成

単層のグラフェンは、二次元的な結合をしていて、厚さはグラファイト一原子層分の 0.34 nm である。このため、外界からの影響や損傷を受けやすい。特にプラズマ中では、イオン衝撃やシース電界の影響が大きい。そこで、プラズマ化学気相反応を利用する場合、できるだけ基板をプラズマ源から離して成長を行うことになる。

プラズマを利用することの有利な点は、炭化水素ラジカルの生成が気相中で行われることである。このため、熱CVD法に比べて基板温度を低下することができる。さら

に、基板表面反応における反応前駆体の密度が高く、グラフェン成長の初期段階における核発生密度が増加する。触媒作用のある金属基板上では核発生が起きやすく、表面でのラジカル密度が高いと必要以上に核密度が高くなってドメインサイズが小さくなる。しかし、 SiO_2 などの絶縁材料や半導体基板上では、一般にグラフェンは成長し難いので、実際的な時間内で核生成をするには、ラジカル密度は高い方が良い。グラフェンをFETへ応用する場合は非金属基板上での成長が必要となり、ここにプラズマ化学気相反応を利用することの意義がある。

以下では、私達が行った、高周波マグネトロンプラズマを用いたグラフェンの成長と解析について紹介する。高周波プラズマを用いることにより、大面積化や基板表面状態のモニタリングが容易となる[11, 17, 18]。

4.2.1 高周波マグネトロンプラズマ装置

高周波電極内に永久磁石をリング状に配置したプレーナ型のマグネトロンプラズマ装置は、高速のスパッタリングによく利用されている。ここで用いる装置も、同様の構造をしている(図1)。スパッタリング装置と異なるのは、放電ガスにアルゴンは含まず、水素と炭化水素系ガスのみとしたところである。このため、平行磁場強度が高いところで電極材料のスパッタリングが生ずることはなく、逆に炭素膜が堆積する。

圧力 10 Pa の水素プラズマ中で、真空装置の中心軸上をマグネロン電極表面から基板側に向かい、ラングミュアプローブを用いて電子温度とプラズマ密度(イオン密度)の分布を測定した。その結果を、図2に示す。電極表面より離れるほど電子温度は低下し、50 mm の距離で 2.6 eV となっている。一方、プラズマ密度の大きな減少は見られず、 $10^9/\text{cm}^3$ 台の値が得られている。この結果から、基板がマグネロン電極から離れるほど、電子温度が低下し、プラズマと基板間の電位差が小さくなってイオン衝撃のエネルギーを小さく抑えられることが分かる。プラズマ密度の減少も考慮して、グラフェンが成長するのに十分なラジカルが供給できる適当な位置に基板を置くことになる。

4.2.2 マグネトロンプラズマCVDによるグラフェンの成長

グラフェン成長の原料となる炭化水素系のガスには、メタン(CH_4)を用いた。この原料ガスを水素と混合して、マグネロン電極の基板に対して反対側から供給した。

グラフェンの物性を評価する方法としてラマン散乱分光

法が多く利用される。図3はその一例で、マグネトロンプラズマCVDにより、反応ガスに50%の水素希釈メタンを用い、圧力 5 Pa、基板温度 680°C、高周波パワー 100 W で銅基板上に10分間堆積したカーボンのラマンスペクトルである。1350 cm^{-1} 付近に欠陥や結合の乱れに関する D バンド、1580 cm^{-1} 付近に sp^2 結合由来の一次ラマン過程による G バンド、2700 cm^{-1} 付近に層数の少ないグラフェンに顕著な谷間散乱 2 フォノン過程による 2D バンドが見える。2D と G の高さの比からグラフェンの層数がわかり[19]、D と G の高さの比からグラフェンのドメインサイズを評価することができる[20]。それにより、この試料について、ドメインサイズ約 10 nm で層数二〜三層のグラフェンと見積もることができる。熱CVD法ではミリメートルサイズの単結晶グラフェンも作製されている[21]のに対して、プラズマCVDで作製したグラフェンは一般にそれに比べて極めて小さい。プラズマCVD法でドメインサイズの大きなグラフェンの成長をめざすには、ラジカルの供給とイオン衝撃の影響との釣合いを考慮しながら、成長の条件を最適化していくことが必要となる。

なお、シース電界の影響により、時間と共にグラフェンのシート面が立ち上がりナノウォールとなって成長する傾向がある。しかし、初期においては基板面に平行にグラフェンが成長することが知られている[9, 11, 17, 22, 23]。

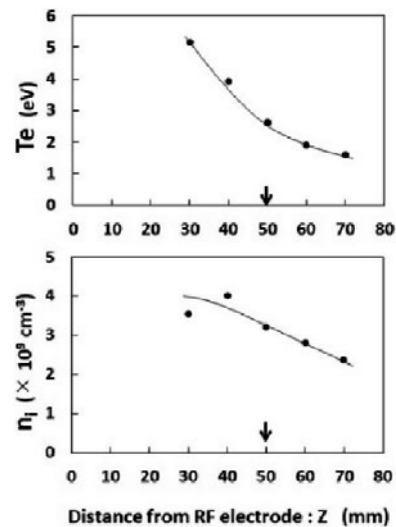


図2 電子温度とイオン密度の分布。

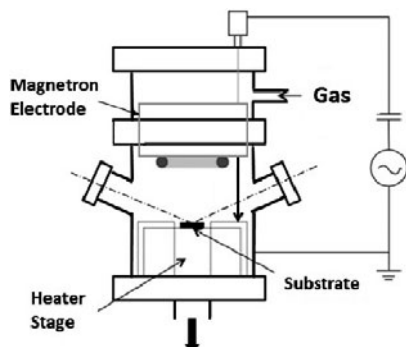


図1 マグネトロンプラズマCVD装置。

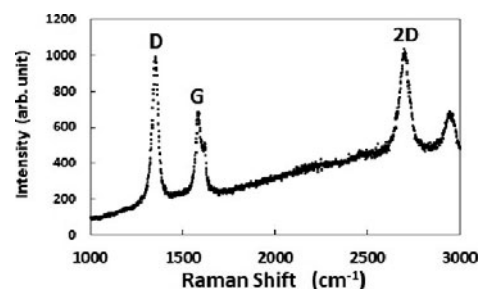


図3 マグネトロンプラズマCVDにより成長したグラフェンのラマンスペクトル。

4.2.3 グラフェンの核生成

グラフェンのCVD成長に用いられる金属基板は、ニッケルのように炭素を一旦固溶したあと表面に析出したり、銅のように表面で水素を引き抜いて原子状の炭素を生成したりして触媒の役割をなし[24]、炭素の六員環が形成される。ところが、SiやSiO₂のような非金属基板では、こうした作用がなく、グラフェンの成長も困難である。ここでは、プラズマCVDによるグラフェンの成長において、基板材料の影響の違いについて述べる。

マグネトロンプラズマ装置内に、銅、Si、Si上SiO₂膜の基板を一緒に置き、圧力5Pa、50%水素希釈メタン、基板温度680℃、高周波パワー100Wの条件で、同時に成長を行った。図4は、試料表面のラマンスペクトルのGバンド強度の変化を、成長時間について示したグラフである[25]。銅基板上ではすでに10分からGバンドがはっきり見えるが、SiやSiO₂上ではそれよりも長い時間がかかっている。なお、2DとGの高さ比が1程度になるのは、銅基板上では成長10分からであるのに対して、SiやSiO₂上では30分以降であった。このように、気相の条件が全く同じでありながら基板表面の影響を強く受け、プラズマCVDにおいても、ラジカルの表面吸着後における表面反応が重要な役割を果たしていることを示している。

表面に吸着した炭化水素ラジカルがそのままグラフェンを構成するわけではなく、吸着後、表面拡散、解離などのプロセスを経て六員環の炭素原子として取り込まれる。また、一部は、表面から脱離して気相に戻る(図5に反応過程の模式図を示す)。グラフェンの安定核の生成速度は、一般の核発生速度 J の式[26,27]

$$J = J_s \exp(-\tau/t) \quad (1)$$

を用いて表すことができる。ここで、 J_s は定数、 t は時間、 τ は核発生の誘導期間(潜伏期間)である。 τ は、原子捕獲

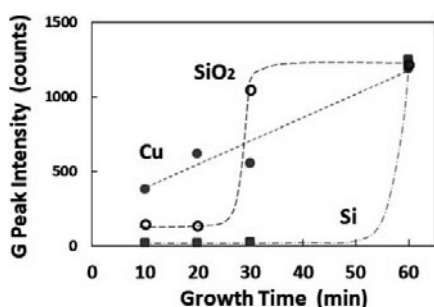


図4 各種基板上グラフェン成長におけるラマンスペクトルGバンド高さの成長時間変化。

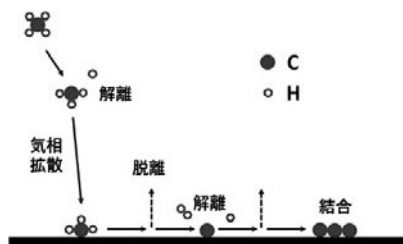


図5 プラズマCVDにおけるグラフェン核生成の模式図。

確率 β に反比例する(この場合は、炭素原子の捕獲確率)。したがって、基板表面での炭化水素分子・ラジカル密度が高い場合や、吸着した分子やラジカルが炭素原子前駆体に変化する解離速度が速い場合は、誘導期間が短くなる。

図4の結果は、基板材料によるグラフェンの核発生誘導期間の違いを示しており、銅基板上では表面での触媒作用により炭化水素ラジカルから生成される炭素原子前駆体密度が比較的大きいと考えられる。SiやSiO₂上では、核発生はそれより遅く、しかしグラフェンの成長は見られている。

一方、熱CVDでは、一般に非金属基板上でのグラフェンの核発生は生じにくい。これは、1000℃程度の熱分解ではメタン分子の解離が遅く、表面での炭化水素ラジカルや炭素原子前駆体の密度がプラズマCVDの場合に比べて低いためと考えられる。しかし、銅基板のように触媒の効果により前駆体が生成される場合、低い密度ではあるがグラフェンの核が生成する。核密度が適当に低い場合、個々のグラフェンのドメインサイズを大きくすることはできる。

4.3 まとめ

高周波マグネトロンプラズマを用いたグラフェンの成長について述べた。ラマン分光分析では、マイクロ波プラズマを用いて作製したグラフェン[16]と特性に大きな違いは見られず、主に基板表面での反応が結晶成長に影響を与えていることが示唆される。どちらの方法でも、プラズマCVDにより成長したグラフェンのドメインサイズは、熱CVDによるものよりも極めて小さい。これは、イオン衝突により結晶が損傷を受けやすいこと、また触媒金属基板上では核発生密度が高すぎるのが原因と考えられる。前者については、イオン衝突の影響を軽減する条件や方法を探索することが必要となる。後者に関しては、SiO₂のように核発生が起きにくい基板材料においては逆に有利となる。

グラフェンを高速の電子デバイスの材料として利用することを考えたとき、プラズマCVD法は非金属基板上でかつ低温での成長が可能であり、有用である。したがって、結晶性改善をめざしながら、プラズマ化学気相反応を利用したグラフェンの成長技術を開発していくことは、その電子デバイスへの実現に少なからず貢献を成すことになるであろう。

謝辞

本研究は、京都工芸繊維大学大学院電子システム工学専攻博士前期課程大学院生、野々村秋人君、川上栞生君、石徹白智君、河村侑馬君の協力により実施した。本研究の一部は、(株)アルバック・未来技術研究所、京都工芸繊維大学電気電子工学系講師の三瓶明希夫氏との共同研究による。

参考文献

- [1] S. Mizushima *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 30, 299 (1971).
- [2] T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn. 74, 777 (2005).
- [3] S.Y. Zhou *et al.*, Nat. Phys. 2, 595 (2006).
- [4] K.S. Novoselov *et al.*, Science 306, 666 (2004).

- [5] K.S. Novoselov *et al.*, Nature **438**, 197 (2005).
 [6] Q. Yu *et al.*, Appl. Phys. Lett. **93**, 113103 (2008).
 [7] X. Li *et al.*, Science **324**, 1312 (2009).
 [8] J. Kim, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **98**, 091502 (2011).
 [9] M. Hiramatsu, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **84**, 4708 (2004).
 [10] T. Kato and R. Hatakeyama, Nature Nanotechnol. **7**, 651 (2012).
 [11] M. Kawano *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 06HC04 (2016).
 [12] J. Chen *et al.*, Nature Nanotechnol. **3**, 206 (2008).
 [13] X. Du *et al.*, Nature Nanotechnol. **3**, 491 (2008).
 [14] Y. Son *et al.*, Phys. Rev. Lett. **97**, 216803 (2006).
 [15] H. Min *et al.*, Phys. Rev. B **75**, 155115 (2007).
 [16] 長谷川雅考 他：プラズマ・核融合学会誌 **90**, 190 (2014).
 [17] Y. Hayashi *et al.*, J. Vac. Soc. Jpn. **60**, 135 (2017).
 [18] A. Nonomura *et al.*, J. Vac. Soc. Jpn. **60**, 459 (2017).
 [19] A. Reina *et al.*, Nano Lett. **9**, 30 (2009).
 [20] L.G. Cancado *et al.*, Appl. Phys. Lett. **88**, 163106 (2006).
 [21] D.Geng *et al.*, Adv. Mater. **27**, 2821 (2015).
 [22] 吉村昭彦 他：IHI 技報 **48**, 176 (2008).
 [23] T.Terasawa and K. Saiki, Carbon **50**, 869 (2012).
 [24] X. Li *et al.*, Nano Lett. **9**, 4268 (2009).
 [25] 野々村秋人 他：2018年応用物理学会秋季講演会 18p-PB3-63 (2018).
 [26] H.L. Frisch, J. Chem. Phys. **27**, 90 (1957).
 [27] K.C. Russell, Adv. Colloid and Interface Sci. **13**, 205 (1980).



はやし やす あき
林 康 明

京都工芸繊維大学名誉教授。京都大学で原子核工学を専攻し、大学院修士課程修了後14年余を企業でプラズマ利用電子材料合成に関する技術開発・研究に従事。その後約

26年間、京都工芸繊維大学に勤務し、本年3月に退職。現在も微粒子プラズマ、グラフェンの成長、偏光計測などプラズマ科学に関連する研究活動は継続して行っており、同時に光量子コンピュータにも関心を抱いています。



講座 プラズマおよび気相成長を用いたナノ材料合成

5. CVD 法によるカーボンナノコイル合成

5. Synthesis of Carbon Nanocoils by CVD Method

須田 善行

SUDA Yoshiyuki

豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系

(原稿受付：2018年8月22日)

1980年代以降、フラーレン（1985年）やカーボンナノチューブ（1991年）などのカーボンナノ材料が次々と発見され、ノーベル賞が授与されたことも相まってカーボンナノ材料の研究が分野の垣根を越えて大きく展開している。だが、フラーレンの発見より10年以上前に、化学気相成長（chemical vapor deposition, CVD）によるカーボンナノファイバの合成手法が確立されていたことはあまり知られていない。本章では、その中でもらせん状のカーボンナノファイバであるカーボンナノコイル（carbon nanocoil, CNC）に焦点を絞り、その歴史、特徴、応用例、合成手法に関する基礎知識を提供する。

Keywords:

carbon nanomaterial, carbon nanotube, carbon nanofiber, carbon nanocoil, chemical vapor deposition (CVD)

5.1 はじめに

炭素原子は4個の対電子を持ち、 sp^1 、 sp^2 、 sp^3 の3種類の混成軌道を取る[1]。 sp^1 結合した炭素原子からなるカルビン、 sp^2 結合の黒鉛（グラファイト）、 sp^3 結合のダイヤモンドはいずれも天然に産出される物質であり、炭素の同素体として古くから知られている[2]。その後、電子顕微鏡の性能向上や奇跡的と評される共同研究によって1980年代以降、ナノメートルサイズの構造をもつ炭素の同素体が次々に発見された。そのサイズに由来して、これらをカーボンナノ材料と総称する。

あくまで筆者の見解であるが、カーボンナノ材料の分野で最も大きなインパクトを与えた成果はKroto, Curl, Smalleyらによるフラーレンの発見である[3]。芝生の上に置いたサッカーボールを図に使った論文がNatureに掲載されたのは1985年のことである。このことが研究者の注目を集め、飯島によるカーボンナノチューブの発見（1991年）[4]、Novoselov, Geimらによるグラフェンの発見（2004年）[5]と続いた。1996年には、フラーレンの発見に対して、また2010年にはグラフェンの発見に対してノーベル賞が授与されたことは記憶に新しい。

ところで、本章ではカーボンナノ材料とは異なる道を発展してきたカーボンナノコイル（carbon nanocoil, CNC）について解説したい。CNCとは、図1に示すようにらせん形状をもつナノメートルサイズの炭素繊維（カーボンナノファイバ）である[6]。コイルの外径は数十から数百nmである。CNCよりきつく巻かれた形状のカーボンナノツイスト、多層カーボンナノチューブがらせん状に成長した多層CNCなど、CNCには多くの種類があるが、詳しく知り

たい方は筆者らの論文[7,8]を参照願いたい。

ここで、カーボンナノ材料とCNCとを同じ炭素材料として空間の次元で分類して考えると、球状分子であるフラーレンは0次元、直線的な筒状分子であるナノチューブは1次元、1層のグラファイトシートからなるグラフェンは2次元、らせん構造をもつCNCは3次元にそれぞれ分けられる。単体として3次元構造をもつCNCは、ナノチューブやグラフェンとは異なる応用が可能であると筆者らは考え、これまでいくつかの応用例を報告してきた。次章から、CNCの歴史、特徴、応用例、合成手法についてその魅力を交えてお伝えする。

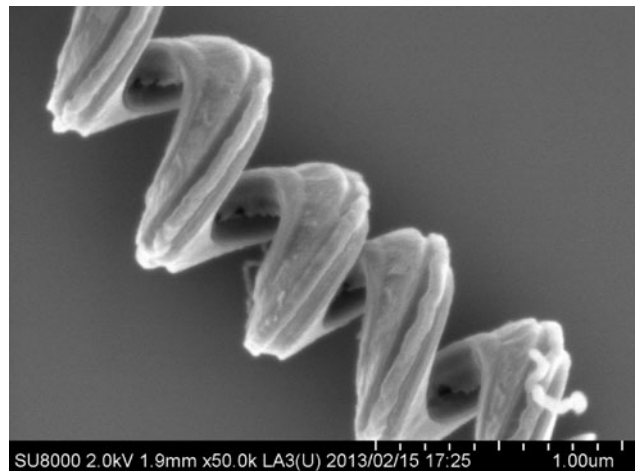


図1 CNCの走査型電子顕微鏡写真。

5.2 歴史

筆者が知るところで最初の CNC の報告例は、1953年の Davis らによるものである[9]。溶鉱炉のレンガの壁に付着した炭素堆積物の中からぜん虫状に成長した物質を発見した。その後いくつかの報告が続き、1975年には Baker らが二元系触媒を用いた再現性の高い CNC の合成手法を報告した[10]。国内では、1989年に岐阜大学の元島らが、コイル直径はマイクロメートルサイズだが CNC と同じらせん形状のカーボンマイクロコイルを合成したことを報告した[11]。2000年には大阪大学の中山らが CNC を高取率で合成する手法を報告した[12]。こうした報告によって CNC への関心も高まってきた。

Baker らの報告[10]がフラーレンやカーボンナノチューブの発見[3,4]より10年以上も前のことであり、CNC はカーボンナノ材料とは異なる経緯を歩んできたことがわかりただけだと思う。

5.3 特徴

CNC の主な特徴は、(1)極小のコイルばね構造をもつ、(2)極小のソレノイドコイル構造をもつ、(3)電磁波吸収特性に優れる、(4)単体で3次元構造をもつことである。これ以外にも溶媒中で分散しやすいことが挙げられ、単層カーボンナノチューブのようにファンデアワールス力の影響が強すぎて1本1本をほぐすことが難しいということはない。これらの魅力的な特徴から、CNC は電磁波吸収体の素材として応用が期待される他、ナノ電気機械システム(nanoelectromechanical system: NEMS)分野におけるナノスプリングやナノインダクタなどへの応用も研究されている。単一の CNC が持つばね定数やインダクタンスの測定も興味を駆り立てられる研究対象である。

5.4 応用例

CNC の持つコイルばね構造やソレノイドコイル構造から、CNC の応用としては電磁波吸収体[13]が最も長く研究されてきた。これは、樹脂等に CNC を混合させて電磁波吸収特性に優れた構造材料として応用するもので、CNC 応用としては比較的容易かつ実現性の高いものである。同様な例として、複数の CNC をランダムに集積させたセンシングデバイス[14]の製作が挙げられる。バイオセンサ、温度センサ、歪みセンサ等の報告が相次いでおり、今後の発展が期待される。

こうした応用例の一方で、単一の CNC をナノスプリングやナノインダクタとして用いる動きは見られず、ばね定数の測定[15]やシミュレーションによるインダクタンスの見積もり[16]という基礎研究の範囲に留まっている。これは、単一の CNC を所望の場所や方向に配置することに大変な手間がかかることと、適した用途が開拓されていないのがその理由だと考えられる。

筆者らが現在注目しているのは、燃料電池[17]や電気二重層キャパシタ[18]等のエネルギーデバイスへの CNC の応用である。この分野では、量産プロセスが確立しているカーボンブラックや活性炭が主として利用されているが、

カーボンナノ材料の応用が少しずつ進んでいる。CNC をこうした材料と同程度のコストで生産することは現状では困難であるものの、実験室レベルでは既存の材料を上回る特性が報告されており、今後の CNC の応用が大いに期待される。

5.5 合成手法

フラーレンやカーボンナノチューブがレーザ蒸発やアーク放電といった高密度プラズマ中で合成されたように、カーボンナノ材料の合成にはプラズマプロセスが多く用いられてきた。一方で、CNC は1970年代に化学気相成長(chemical vapor deposition, CVD)による合成法が紹介され、CVD 法が主流である。原料として供給する炭素種の観点でプラズマを用いた手法と CVD 法とを整理すると、原子分子状の炭素と炭化水素分子とが大きな違いである。この違いに関する詳細は筆者の解説記事[6]を参照願いたい。本章では、CVD法による CNC 合成手法を中心にまとめ、プラズマプロセスが持つ可能性についても述べる。

炭化水素やアルコール類は常温常圧で気体もしくは液体のものも多く、差圧やキャリアガスを利用することで反応炉内に容易に導入可能である。反応炉内に供給した炭化水素分子は触媒反応によって熱分解されることで、所望のカーボンナノ材料へと変化する。この材料プロセスを CVD 法と呼び、特にプラズマで炭化水素分子の分解などを支援したプロセスのことをプラズマ支援 CVD (plasma-enhanced CVD: PECVD) 法と呼ぶ。CVD 法による CNC の合成は、カーボンナノチューブの合成と共通点が多いので、まずカーボンナノチューブの合成について説明する。どちらの材料にも共通することとして、炭素原料の供給方法と合成する場-触媒や基板-を整えることが非常に重要である。

1998年に Dai らのグループは、基板上に Fe_2O_3 微粒子を固定して CH_4 ガスを原料とすることで単層カーボンナノチューブの合成に成功した[19]。これは、高温の CH_4 雰囲気中で Fe_2O_3 が還元されることによって形成した Fe 微粒子の表面で炭化水素分子が分解して炭素が Fe 微粒子内部に固溶(もしくは表面を拡散)し、Fe 微粒子から炭素がカーボンナノチューブの構造をもって析出する現象として説明される。この考え方は、カーボンナノチューブ発見以前から知られていた炭素繊維の合成過程[20]と基本的に同じである。Dai らのグループは、Fe 微粒子のサイズを極小に維持したことで、単層カーボンナノチューブの成長を実現し、またグラフェンの合成ではあえて炭素の固溶度の低い Cu を触媒として使用するなど、次々に新しい手法が開発されてきた。

さて CNC を合成するには、前述の Fe などの触媒に炭素を固溶しない Sn などを混合させればよい。筆者らは様々な二元系触媒を試み、CNC は Fe/Sn 触媒から高効率に合成できることを示した[7]。中山らは、Fe と酸化インジウム錫(indium tin oxide, ITO)の混合触媒を用いて CNC を高効率に合成し、炭素が触媒微粒子から析出する際の速度の不均一さによってコイル形状が形成されるというモデルを提

案している[21]. CNC成長に適した触媒はいくつかあり、今後も新しい組み合わせが見つけられる可能性はある。またCNC合成の研究においてこれから最も期待されるのは単層CNCの合成である。カーボンナノチューブ合成の発展の歴史に倣えばこれは可能と思われる。筆者らは3層のCNCを合成したことがあるが[22], 収率は極めて低く、安定した合成手法の確立には道半ばである。

最後にCNC合成においてプラズマの持つ可能性について述べておく。一般的に、カーボンナノ材料合成におけるプラズマの役割は、(1)固体炭素や炭化水素分子を原子・分子・化学活性種(ラジカル)・イオンに変えて供給すること、(2)低温での材料合成を可能にすること、(3)基板-プラズマ間にシースによる高電界領域を発生して材料の成長方向や結晶性を制御すること、である。筆者が調べた限り、PECVD法によるCNC合成は、Tanakaらの報告例[23]があるのみである。この報告では、図2に示すように、基板表面に垂直に入射する炭素源(イオン化した炭化水素分子)の流束の不均一さによってらせん形状が形成されるモデルを提案している。これは前述したプラズマの役割の(1)と(3)とを具現化した例であり、大変興味深い。例えば、CNCを基板上に垂直配向させて成長させると特異な電磁波吸収特性を示すことが予見されており、プラズマを用いることでこうした新しい材料の創製につながる可能性がある。

5.6 まとめ

らせん状のカーボンナノファイバであるカーボンナノコイル(CNC)について、その歴史、特徴、応用例、合成手法を解説した。現在では、カーボンナノ材料の研究分野は大きな広がりを見せているが、CNCを対象とする研究者数は依然少ない。今後もCNCに関して合成手法のブレークスルーや新しい発見が期待される。読者の皆様に興味を持っていただけたなら幸いである。

謝辞

本章を執筆する機会を与えて頂きました静岡大学・三重野 哲教授に感謝いたします。本稿内で紹介した筆者らの研究成果は、豊橋技術科学大学プラズマエネルギーシステム研究室の大学院生ならびに企業との共同研究によるものであり、研究に携わった方のすべてに感謝いたします。またCNCのばね特性や電気伝導性について多くのアドバイスを下さった山梨大学・島 弘幸准教授に感謝いたします。

参考文献

- [1] 喜多英明: 化学入門としての基礎物理化学(学術図書出版社, 1977).
- [2] 吉川昌範, 大竹尚登: 図解 気相合成ダイヤモンド(オーム社, 1995).
- [3] H.W. Kroto *et al.*, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [4] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [5] K.S. Novoselov *et al.*, *Science* **306**, 666 (2004).

Ion of Carbon Species

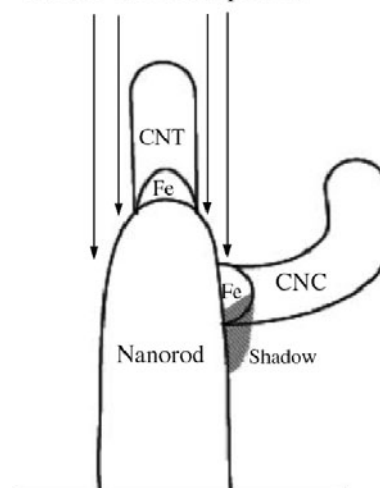


図2 PECVDによるCNCの合成過程[23]. 前もって作製したNanorodの先端からCNT(カーボンナノチューブ)が、側面からCNCがそれぞれ合成される。

- [6] 須田善行 他: プラズマ・核融合学会誌 **88**, 629 (2012).
- [7] M. Yokota *et al.*, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10**, 3910 (2010).
- [8] M. Yokota *et al.*, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11**, 2344 (2011).
- [9] W.R. Davis *et al.*, *Nature* **171**, 756 (1953).
- [10] R.T.K. Baker *et al.*, *Nature* **253**, 37 (1975).
- [11] S. Motojima *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 321 (1990).
- [12] M. Zhang *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L1242 (2000).
- [13] D.-L. Zhao and Z.-M. Shen, *Mater. Lett.* **62**, 3704 (2008).
- [14] J. Xueen *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interface* **5**, 12017 (2013).
- [15] X.Q. Chen *et al.*, *Nano Letters* **3**, 1299 (2003).
- [16] J. Wiselin *et al.*, *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014**, 384917 (2014).
- [17] K.W. Park *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **108**, 939 (2004).
- [18] R.B. Rakhi *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **115**, 14392 (2011).
- [19] J. Kong *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **292**, 567 (1998).
- [20] G.G. Tibbetts, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 666 (1983).
- [21] L. Pan *et al.*, *J. Appl. Phys.* **91**, 10058 (2002).
- [22] S. L. Lim *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 11NL04 (2013).
- [23] K. Tanaka *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L1158 (2005).



すだ よしゆき
須田 善行

1971年生まれ。北海道大学大学院工学研究科助手を経て、現在、豊橋技術科学大学電気・電子情報工学系准教授。カーボンナノコイルを中心とした炭素ナノ材料の合成、物性測定、応用を研究しています。以前の学会誌(第?巻第?号)に書いた息子は3歳になりました。親のいたずらの甲斐?もあって、十五夜にはお月さまが団子を食べると信じています。月に向かって串団子を差し出すその姿に、胸を打たれています。



講座 プラズマおよび気相成長を用いたナノ材料合成

6. 気液界面プラズマを用いたナノ複合材料合成

6. Synthesis of Nanocomposite Materials Using Gas-Liquid Interfacial Plasmas

金子俊郎

KANEKO Toshiro

東北大学 大学院工学研究科 電子工学専攻

(原稿受付：2018年8月6日)

カーボンナノチューブを代表とするナノカーボン物質と金属ナノ粒子およびDNAやタンパク質等の生体高分子を複合させた新規ナノ複合物質は、バイオセンサ、ドラッグ・遺伝子デリバリーシステム等のナノバイオ分野への応用が期待され、盛んに研究が行われている。このナノ複合物質を合成する手法として、原料が含まれている液体にプラズマを照射することによって、プラズマと液体との境界領域の反応場を利用するユニークな材料合成プロセスが提案されている。この液体と接触するプラズマを「気液界面プラズマ」と定義し、液体に照射されるプラズマの特性を評価するとともに、それによって合成される種々の新規ナノ複合物質について解説する。

Keywords:

gas-liquid interfacial plasma, ionic liquid, nanoparticle, nanocarbon material, biological macromolecule

6.1 はじめに

6.1.1 ナノ複合材料

粒子径が数10 nm以下のナノ粒子は、表面プラズモン共鳴と呼ばれる特有の吸光を示し、新しい色素やセンサーとして研究されているとともに、バルクでは不活性な金属もナノ粒子にすることで触媒活性を示すことが見出され、燃料電池触媒や脱臭触媒など広く用いられている[1]。さらに、金属ナノ粒子を高度に秩序化させて高い規則性を持たせた構造体は、バルク材料では見られない新規の電氣的、光学的特性を利用したデバイスへの応用が可能である[2]。特に、ナノカーボン物質との複合材料を創製することで、ナノカーボン物質の特異的な電気・磁気・光特性との相乗効果により、様々な分野への応用が期待されている。さらに、DNAやタンパク質に代表されるナノスケールの生体高分子材料とナノカーボン物質やナノ粒子とを複合させた新規ナノバイオ複合物質は、バイオセンサ、ドラッグ・遺伝子デリバリーシステム等のナノバイオ分野への応用が期待されている。

これらのナノ粒子と生体高分子やナノカーボンとの複合物質創製には、ナノ粒子や生体高分子等が安定に存在できる液相が不可欠であり、「気液界面プラズマ」が有用であると考えられ注目を集めている。

6.1.2 気液界面プラズマ

気液界面プラズマとは、プラズマ(気相)と液体(液相)とを組み合わせた放電形態のことを指し、気相中で生成したプラズマを液体に接触させる方法と液相中で直接プラズマを生成する方法がある。どちらの手法でもプラズマと液体が接触した境界、すなわち「気液界面」が存在し、バル

クの液相領域とは異なった性質を示すため、様々な反応場としての活用が期待されている。液体を電極として用いた放電は、1887年のJ. Gupkin[3]らによる液体を電極とした大気圧放電実験をはじめとして、A. Hickling[4]、M. Sato[5]、B.R. Lock[6]らによって種々の放電形態のプラズマが生成されている。気液界面プラズマは様々な分野に応用されており、酸化処理・分解[7,8]などの化学分野における応用から、バクテリア分解などによる排水処理[9]などの環境改善、液体中の微量物質分析[10]等に使われ、さらにはがん治療[11]や遺伝子導入[12,13]等の医療分野にまで及んでいる。

さらに、ナノ材料合成への応用も盛んに行われており、化合物含有溶液に対してプラズマによる水素還元やグロー放電による電子還元作用を用いて気液界面領域に金属ナノ粒子を合成する手法等が報告されている[14,15]。ナノ材料を合成する気液界面プラズマ装置は、プラズマを1つの電極として対向電極は金属電極を使用する系が一般的だが、図1のように両電極をプラズマとした方法も提案されている[16,17]。プラズマを陽極とみなした“プラズマアノード”の場合には水面に正イオンが照射され、逆に“プラズマカソード”の場合には水面に電子や負イオンが照射される。このとき、液体中に電流が流れて反応が進行するため「電気分解」と見なすことができるが、通常の電気分解では水面に対するイオン・電子の照射はないため、これらがプラズマ特有の反応を引き起こすことが特徴であり、このような系は“プラズマ電気分解”とも呼ばれている[17,18]。

一方で、液相中でアーク放電プラズマやグロー放電プラ

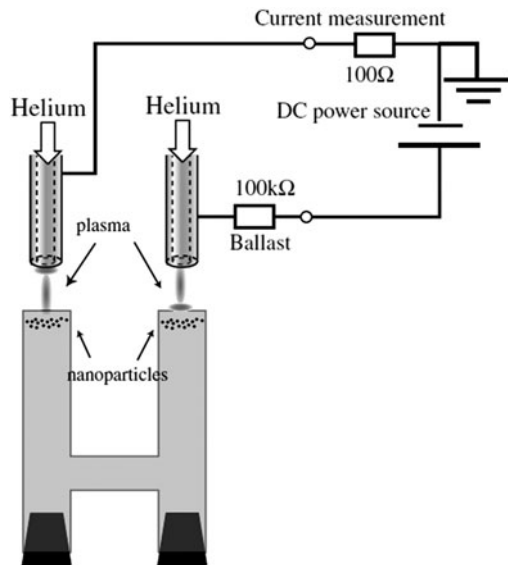


図1 気液界面プラズマ実験装置例 (出典：文献[16]).

ズマを発生させ、様々な表面処理や材料合成に応用する研究も数多くなされている。このうち、液相中で生成するグロー放電プラズマはソリューションプラズマ (図2) と呼ばれており [19]、液相中の非平衡プラズマであることから、同じ液相中プラズマの液相中アーク放電プラズマに比べて溶液温度の上昇が抑えられるという特徴がある。これによりソリューションプラズマは常温常圧下で気液界面での高速反応を実現することができる。このような特徴を生かし、金ナノ粒子を始めとした金属・半導体ナノ粒子の合成 [20-22] や天然高分子の低分子化、ナノカーボン材料の合成等の様々な分野への応用が行われている。

気液界面プラズマを用いたナノ粒子合成法では、液相中に分散させた金属イオンをプラズマ中の電子、イオン、ラジカル等により還元することで、ナノ粒子合成を行う。この方法は還元反応の元となる電子等が直接液体に照射されるため、他に還元剤が必要ではなく、行程が簡素で合成時間が非常に短いといった特徴をもつ。さらに、プラズマ照射に伴い液体自体が解離して新たに生成される物質等によって種々の化学反応を起こすことができ、新規ナノ・バイオ・カーボン複合物質の創製にも寄与できる。しかも反

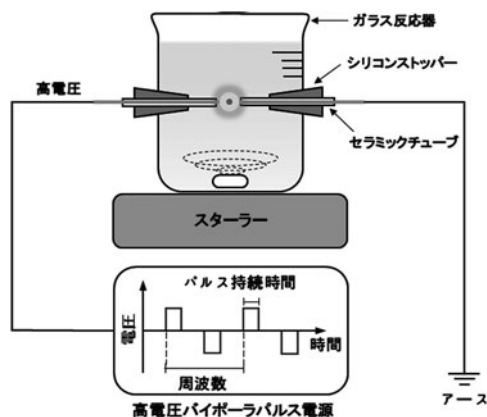


図2 液相中プラズマ実験装置概略図 (出典：文献[19]).

応物質を液相中のみならず気相プラズマ領域からも連続的に供給でき、そのフラックスおよびエネルギー等も制御することも可能であることから、物理的・化学的作用の側面からも特異的な反応が期待できる。

このように気液界面プラズマを活用したナノ複合材料の合成は極めて有用であるが、望んだ物質を制御して合成するためには、気液界面を有する放電プラズマの特性、すなわち電位構造、物質輸送、反応過程等のダイナミクスの理解が必須である。

そこで本章では、これまでの種々のプラズマ計測手法の知見がある、低圧下での気液界面プラズマ生成を目的として、水溶液ではなく蒸気圧が極めて低く低圧下でも安定に存在できるイオン液体を用いた気液界面プラズマについて述べる。ここでは、放電プラズマをイオン液体に接触させることで定常的なプラズマ気液界面を実現するとともに、プラズマ内のイオンの挙動を制御することで、気液界面での反応の誘起が期待できるプラズマイオン照射に注目し、それを応用することで実現できた生体高分子、ナノカーボン、ナノ粒子等を会合させた新機能的ナノ・バイオ・カーボン複合物質の合成について紹介する [23]。

6.2 気液界面プラズマの生成

6.2.1 イオン液体を用いた気液界面プラズマの生成

安定な気液界面を生成するために液体側には、水などの溶媒が存在せずカチオン (正イオン) とアニオン (負イオン) のみから構成され、室温で液体状態であるイオン液体を導入する。イオン液体中に設置されたカソード電極に直流電位 V_D を印加し、イオン液体表面直上の気相中に設置された接地電位のアノード電極間で放電させると、大気圧および低圧下の両方で安定な気液界面プラズマを生成することができる [24]。ラングミュアプローブによる電位分布測定結果によると、気液界面領域にはシース電場ないしは電気二重層が形成され、アルゴンなどの気体プラズマイオンを液体に向かって加速する大きな静電場が存在している [イオン照射モード (A-mode) : 図3 (a)]。また、イオン液体中の電極をアノードにすると、反対極性の静電場が形成され気体プラズマ中の電子がイオン液体に向かって加速される [電子照射モード (B-mode) : 図3 (b)]。

放電電圧、放電電流、ガス圧力、ガス種、イオン液体種類等を変化させることで、イオン液体に照射される電子、イオンのエネルギーや密度等のプラズマパラメータを制御し、またイオン液体内で二次的に生成される物質を制御することで種々のナノ材料を合成することができる。

6.3 気液界面プラズマによるナノ粒子合成

6.3.1 ナノ粒子合成

本実験系において実際に金ナノ粒子を合成した結果を図4に示す。プラズマ生成ガスはアルゴンを用いており、ガス圧力 P_{gas} は 60 Pa である。金塩化物 (HAuCl_4) を溶解したイオン液体は黄色の液体であるが、これにプラズマを照射すると黒色の物質が合成される。図4 (a), (b) にイオン照射モード (A-mode) および電子照射モード (B-mode)

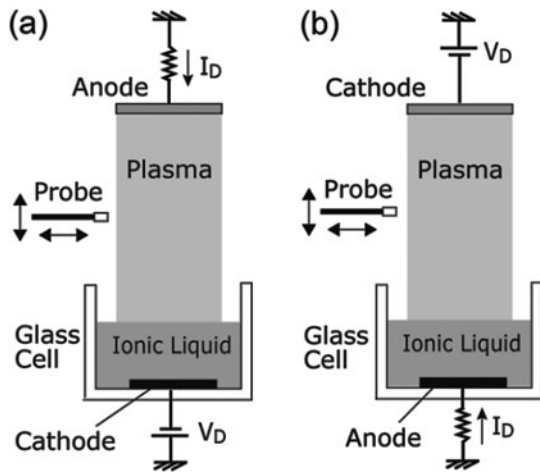


図3 気液界面プラズマ実験装置。(a)イオン液体中にある場合を“イオン照射モード (A-mode)”と定義し、(b)気相プラズマ中にある場合を“電子照射モード (B-mode)”と定義する (出典：文献[24])。

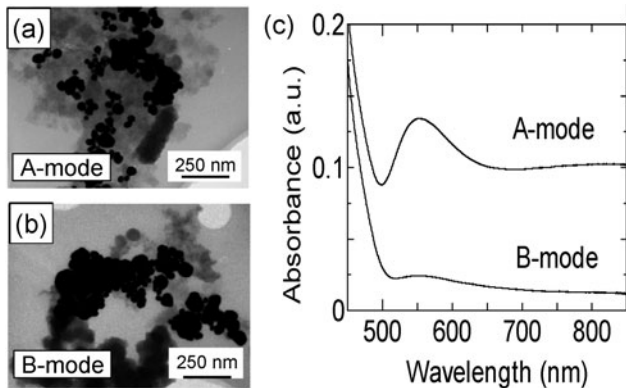


図4 (a)イオン照射モードおよび(b)電子照射モードの気液界面プラズマにより合成されたナノ粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像と(c)紫外可視光吸収スペクトル。 $P_{\text{gas}} = 60 \text{ Pa}$ 。(出典：文献[26])。

で生成された物質の透過型電子顕微鏡 (TEM) による測定結果及び図 4 (c)に紫外可視分光光度計 (UV-Vis) による測定結果を示す。図 4 (c)の 560 nm 付近のピークは金ナノ粒子のプラズモン共鳴の波長[25]と一致することから、合成された物質は金ナノ粒子であることがわかる。また、TEM 画像から電子照射およびイオン照射のどちらの場合にも、直径が数 10 nm のナノ粒子が合成されているが、UV-Vis の結果から電子照射よりもイオン照射の方が明らかにナノ粒子の合成量が多いことが明らかとなった。このときの放電電流はどちらも同じであったため、供給された電荷数は同じである。したがって、単に電子の供給による還元作用よりも、イオンが照射されることによる効果がナノ粒子合成に寄与していることになる。このときのイオンの作用としては、カソードシースにより加速された高エネルギーの正イオンがイオン液体に照射され、イオン液体を解離し、水素ラジカルなどの還元力の高い物質を生成し、その強い還元作用によりナノ粒子を合成したと考えている。水素ラジカルは、水素ガスを用いたプラズマを生成すれば高密度で液面に供給できるが、本方式では取り扱いの煩雑な水素ガスを使わなくても、液体中の分子を解離する

ことでその場で水素ラジカルを生成し、化学反応に利用するという新たな反応プロセスを提案している[26]。

6.3.2 位置制御ナノ粒子合成

ナノ粒子を用いた光デバイス等を作製することを目的として、プラズマ照射を制御することで基板上に周期的もしくは特定の位置へナノ粒子を直接合成する手法を開発した。ここでは、気相中で平板カソードとメッシュアノード間でプラズマを生成し、下流域に設置した基板上に照射する拡散型プラズマを用いている。プラズマ生成ガスは窒素を用いており、ガス圧力 P_{gas} は 30 Pa である。アノードに用いるメッシュを粗く線の太いメッシュにすることで、プラズマ中に周期構造を作り出した。装置図を図 5 (a) に示す。このような周期構造プラズマを用いてプラズマ照射領域とプラズマ遮蔽領域におけるナノ粒子合成について調べた。図 5 (b)にこの周期構造プラズマを照射してナノ粒子合成を行った結果を示す。プラズマ照射時間 t の経過とともに、格子状に黒色のナノ粒子が合成されていくことがわかる。ただし注意して見てみると、ナノ粒子は明るく光っているプラズマの照射領域ではなく、メッシュの線で陰になっているプラズマ遮蔽領域で合成されているという興味深い結果が得られた[27]。

このとき、放電電圧を変化させて電子の加速エネルギーを変化させてナノ粒子合成を行ったところ、放電電圧が高い場合には図 5 (b)のようにプラズマ遮蔽領域でナノ粒子が合成されるが、放電電圧が低い場合にはプラズマが照射されている位置でもナノ粒子が合成されることが観測された。これは、放電電圧が高い場合、プラズマ照射領域では比較的高エネルギーの電子が照射され、これらがイオン液体を解離することで、ナノ粒子合成を阻害するが、プラズマ遮蔽領域では中性粒子との衝突で拡散してきた低エネルギー

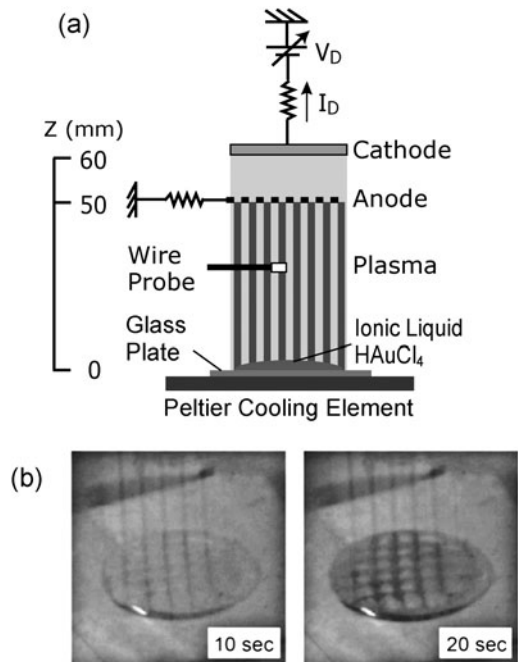


図5 (a)周期構造プラズマ生成装置の概略図。(b)周期構造プラズマ照射による位置制御金ナノ粒子合成。 $P_{\text{gas}} = 30 \text{ Pa}$ 。(出典：文献[27])。

ギー電子が作用してナノ粒子合成を促進したためと考えられる。

この高エネルギー電子によって、イオン液体に何が起きたのかを検証した。この実験で用いたイオン液体（トリメチルプロピルアンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホンル）イミド）の構造図を図6(a), (b)に示す。この中で特にアニオン（負イオン）に注目した。高エネルギー電子が照射されることで、図6(c)に示すようにアニオンの構造の内N-S結合が解離し、Nにイオン液体中のHが結合することでトリフルオロメタンスルホンアミド（TFMS）という物質が生成されることがわかった。この物質は非常に強い酸化剤であるため、電子による還元反応を阻害することでナノ粒子が合成されなかったと考えられる[28]。プラズマ照射によって、TFMSが生成される可能性がない別のイオン液体（1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボラート（ $[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2]^+[\text{BF}_4]^-$ ））を用いた場合には、高エネルギー電子が照射されてもナノ粒子が合成されることを確認している。

6.4 気液界面プラズマによるナノ複合材料合成

6.4.1 カーボンナノチューブ・ナノ粒子複合物質の合成

金属ナノ粒子を高度に秩序化させて高い規則性を持たせた構造体が、バルク材料では見られない新奇の電氣的、光学的特性を示すことに注目し、これらのナノ粒子間の“間隔”を制御する目的で、カーボンナノチューブ（CNT）をテンプレートとして用いた。このとき、金ナノ粒子と結合しやすい官能基をCNTの表面に予め制御して修飾しておくことで、選択的に金ナノ粒子が官能基の位置で合成され、間隔制御が可能となる。本実験ではCNT表面へ修飾する官能基としてカルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）及びアミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）を採用し、これらを含むイオン液体（2-ヒドロキシエチルアンモニウムホルマート）をプラズマ放電電極として用いた。このイオン液体にCNTを分散させた後、プラズマ照射を行うことでイオン液体を解離し、解離した官能基がCNT表面に結合する。この官能基修飾を施したCNTに金塩化物（ HAuCl_4 ）を溶解させることで金ナノ粒子を官能基に選択的に合成し、そのサンプルをTEMで観測した。

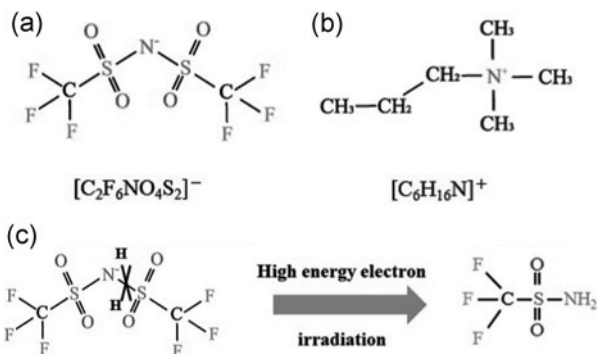


図6 イオン液体（トリメチルプロピルアンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホンル）イミド）の(a)アニオン、(b)カチオン、(c)高エネルギー電子照射によるアニオンの変化。

図7に、プラズマ照射時間 t を変化させて形成した金ナノ粒子表面修飾CNTのTEM像を示す。 $t=10$ minの場合、金ナノ粒子がCNTの表面に高密度に合成されているのが観測できる。一方、プラズマを照射しなかった場合（ $t=0$ min）には、CNTの表面に金ナノ粒子が合成されていない。これより、プラズマ照射による官能基修飾の有効性が明らかとなった。また、 $t=1$ minと10 minの場合を比較すると、プラズマ照射時間を長くすることで、金ナノ粒子の合成密度が増加しており、プラズマ照射制御により、CNT表面への官能基、すなわち金ナノ粒子の修飾密度（間隔）を制御できることを実証した[29]。

6.4.2 生体高分子-ナノ粒子複合物質の合成

遺伝子デリバリー等への応用を目的として、生体高分子（DNA）を用いて、金ナノ粒子との複合物質合成を行った。予めイオン液体または蒸留水の液相中に溶解させた金塩化物（ HAuCl_4 ）をプラズマ照射により還元し、ナノ粒子を合成する。その際に、DNAを同時に液相中に導入しておくことで、金ナノ粒子にDNAが結合した複合物質が合成される。DNA濃度（ C_{DNA} ）を変化させて気液界面プラズマの照射により金ナノ粒子を合成したところ、DNA濃度の増大により金ナノ粒子の合成量が増大することが観測された。これは、金ナノ粒子が形成される過程においてDNAがナノ粒子の表面を修飾し、ナノ粒子を親水化することで、金ナノ粒子が高密度で溶解したためと考えられる。

これらの金ナノ粒子の形状を詳細に調べるため、それぞれのDNA濃度で合成された金ナノ粒子を透過型電子顕微鏡（TEM）で観測した。その結果を図8に示す。DNA濃度を増加させると金ナノ粒子の粒径が急激に小さくなるが（ $C_{\text{DNA}} > 0.2 \mu\text{M}$ ）、あるしきい値を超えると（ $C_{\text{DNA}} > 1.5 \mu\text{M}$ ）ナノ粒子が凝集していくことがわかる。これは、

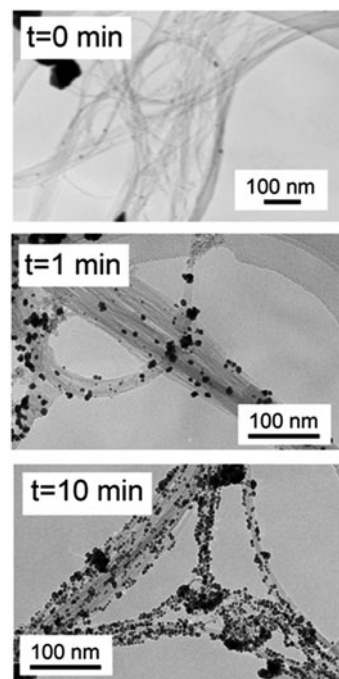


図7 プラズマ照射時間 t を変化した場合の金ナノ粒子表面修飾CNTのTEM像（出典：文献[29]）。

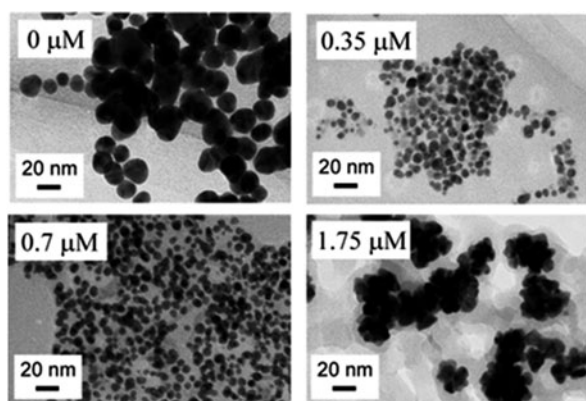


図8 プラズマ照射により形成した金ナノ粒子のTEM像のDNA濃度 C_{DNA} 依存性 (出典: 文献[30]).

プラズマ照射により金化合物が還元され、金ナノ粒子が合成されていく際にDNAが金ナノ粒子の表面を覆うことで、金ナノ粒子がそれ以上成長できずに小さい粒径が維持されるが、DNA濃度があるしきい値を超えると、負電荷を有するDNAが金ナノ粒子の有する正電荷を遮蔽し中和してしまい、クーロン力が作用しなくなるため凝集していくものと考えられる。したがって、DNA濃度等を詳細に変化させることで、粒径や凝集の度合いを制御できることが明らかとなった[30].

6.5 まとめ


気液界面プラズマを低圧下で安定に生成する技術を紹介し、液相中へのイオン、電子の照射を制御することで、金ナノ粒子、カーボンナノチューブ、生体高分子(DNA)の複合物質を合成できることを示した。さらに、DNAおよびカーボンナノチューブの構造的、電気的、化学的特性を利用して、粒径及び粒子間距離を制御したナノ粒子合成を実現した。これらのナノバイオ複合物質は、遺伝子デリバリー、新規光デバイス、高効率太陽電池、燃料電池等への応用が期待されている。

以上のように、気液界面を有する非平衡放電プラズマは、今後のナノテクノロジー及びバイオテクノロジー分野への応用の観点から、極めて重要な役割を果たすものと考え

えられる。

参考文献

- [1] M. Haruta, *Gold Bulletin* **37**, 27 (2004).
- [2] S.A. Maier *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1714 (2002).
- [3] J. Gubkin, *Ann. Phys. (Leipzig)* **268**, 114 (1887).
- [4] A.R. Denaro and A. Hickling, *J. Electrochem. Soc.* **105**, 265 (1958).
- [5] M. Sato *et al.*, *IEEE Trans. Ind. Appl.* **32**, 106 (1996).
- [6] B.R. Locke *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 882 (2006).
- [7] P. Lukes and B.R. Locke, *J. Phys. D* **38**, 4074 (2005).
- [8] M. Hattori *et al.*, *Electrochemistry* **74**, 632 (2006).
- [9] M. Moreau *et al.*, *J. Appl. Microbiol.* **98**, 1039 (2005).
- [10] T. Cserfalvi and P. Mezei, *J. Anal. At. Spectrom.* **9**, 345 (1994).
- [11] H. Tanaka *et al.*, *Sci. Rep.* **6**, 36282 (2016).
- [12] S. Sasaki *et al.*, *Appl. Phys. Express* **7**, 026202 (2014).
- [13] S. Sasaki *et al.*, *J. Phys. D* **49**, 334002 (2016).
- [14] I.G. Koo *et al.*, *J. Mater. Chem.* **15**, 4125 (2005).
- [15] K. Furuya *et al.*, *Chem. Lett.* **36**, 1088 (2007).
- [16] N. Shirai *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 1 (2017).
- [17] N. Shirai *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 046202 (2014).
- [18] M. Witzke *et al.*, *J. Phys. D* **45**, 442001 (2012).
- [19] N. Saito *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 0102A4 (2018).
- [20] J. Hieda *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. A* **26**, 854 (2008).
- [21] J.B. Zhang *et al.*, *J. Alloys Compd.* **709**, 588 (2017).
- [22] G. Saito and N. Sakaguchi, *Nanotechnology* **26**, 235602 (2015).
- [23] T. Kaneko and R. Hatakeyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 0102 A6 (2018).
- [24] T. Kaneko *et al.*, *J. Appl. Phys.* **105**, 103306 (2009).
- [25] S. Link and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **103**, 4212 (1999).
- [26] T. Kaneko *et al.*, *Plasma Phys. Control. Fusion* **51**, 124011 (2009).
- [27] T. Kaneko *et al.*, *Plasma Phys. Control. Fusion* **54**, 124027 (2012).
- [28] S. Takahashi and T. Kaneko, *J. Phys.: Conf. Ser.* **518**, 012022 (2014).
- [29] T. Kaneko and R. Hatakeyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 11 PJ03 (2012).
- [30] Q. Chen *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **521**, 113 (2012).



かね こしろう
金子 俊郎

東北大学大学院工学研究科教授。1997年東北大学大学院工学研究科博士後期課程修了。博士(工学)。東北大学大学院工学研究科助手、同助教授・准教授を経て、2012年より現職。気液界面プラズマを用いたナノ物質制御合成と界面での物理現象の解明、また大気圧プラズマを用いた細胞・生体・植物機能制御等のライフサイエンス応用研究に従事。



講座 プラズマおよび気相成長を用いたナノ材料合成

7. プラズマシース境界で発生する微粒子の制御

7. Control of Nucleation of Nanoparticles at Plasma Sheath Boundary

古閑一憲, 鎌滝晋礼, 白谷正治

KOGA Kazunori, KAMATAKI Kunihiro and SHIRATANI Masaharu

九州大学・大学院システム情報科学研究院

(原稿受付: 2018年10月10日)

半導体プロセスにおける必須技術であるプロセスプラズマでは、薄膜堆積・エッチングのために室温に近いガス温度で高い化学的活性を示す反応性プラズマが用いられる。反応性プラズマ中では化学反応によりナノ粒子が発生する。発生したナノ粒子の基板への堆積はデバイス性能低下につながるため、ナノ粒子の発生およびその制御は重要な研究課題である。本章では、反応性プラズマにおけるナノ粒子の発生について、核発生に着目して説明した後、振幅変調放電による核発生制御について初学者にもできる限りわかりやすいよう説明する。

Keywords:

plasma CVD, reactive plasma, nanoparticle, nucleation, higher order silane molecule, radical

7.1 はじめに

反応性プラズマでは、材料ガスと電子との衝突解離で発生した化学的活性種を利用して、薄膜堆積やエッチング、表面修飾などが室温程度の基板温度で実現可能である。これは反応性プラズマの特長の一つで、プラズマの非平衡性と呼ばれる。もう一つの特長はシナジー効果で、個々のプラズマ粒子による効果では得られない重畳効果が得られる。これら二つの特長により、反応性プラズマは、半導体プロセスの前工程（中央演算装置やメモリなどを作製する工程）の70%を占める重要技術となっている。実際には、プラズマ中で生成した化学的活性種（主にラジカル）をシリコンウェハなどの基板へ輸送して基板表面で薄膜を堆積したりエッチングしたりする。プラズマ中で発生したラジカルの反応性が高く基板への輸送にかかる時間よりもラジカルと材料ガス分子の衝突時間が短い場合、気相中でのラジカル反応によりナノ粒子が発生・成長する。プラズマ中で発生したナノ粒子は、ラジカルとともに基板表面へと到達し、堆積膜中に取り込まれる。ナノ粒子は、膜質劣化の原因となり、デバイス作製の歩留まり低下の原因となるため、ナノ粒子の発生機構や振舞い解明がナノ粒子抑制や除去のために重要な研究テーマとなっている[1-8]。

ナノ粒子の発生・成長については、本誌をはじめ多くの論文誌で報告されている[9-13]。これら解説記事や論文を基に、本稿では、ナノ粒子の核発生機構をできるだけわかりやすく説明した後、筆者等の研究で明らかになった、振幅変調放電によるナノ粒子のサイズ・密度制御を核発生の観点から説明する。

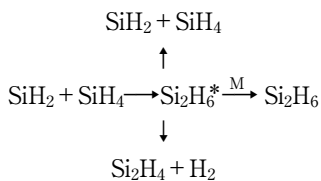
7.2 ナノ粒子の核発生機構

反応性プラズマにおけるナノ粒子の発生については、シリコン薄膜堆積で主に用いられるシランプラズマを対象として詳細な研究が行われている。本節では、シランプラズマ中におけるナノ粒子の核発生機構について説明する。

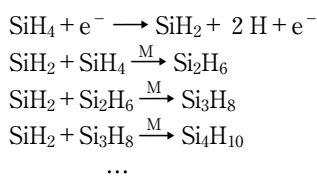
プラズマを維持するため外部からプラズマへ高周波やマイクロ波などによりエネルギーが投入される。放電電極に印加された電場・磁場により電子が加速を受けてガス分子に衝突する。シランプラズマの熱力学的な物理量である電子温度は一般的に3 eV程度であるが、統計力学的に電子の持つエネルギーの分布を見た場合、電子温度よりも高いエネルギーを持った電子が存在する。高エネルギー電子とシラン(SiH_4)分子の衝突により、 SiH_4 から水素が脱離する解離反応が起こる。この反応は1次反応と呼ばれるものであり、分子内に不対電子を持つ SiH_x (x は3以下)ラジカルが発生する[14]。 SiH_x ラジカルは、主に電子との一回衝突つまり一電子衝突過程で発生する[15, 16]。 SiH_x ラジカルの生成に必要な電子エネルギーは9 eV程度以上であると考えられている[15]。生成したラジカルの内 SiH_3 は、プラズマ中での寿命が長いいため基板表面に到達することができると考えられている。Si原子の場合、同族のC原子とは違い、テトラボットのような sp^3 結合のみを取るため、他の SiH_y (y が2以下)ラジカルに比べて相対的に反応性が低いことが原因である。これに対して、 SiH_2 等は、プラズマ中での寿命が短い。 SiH_y ラジカルは不対電子が2つ以上存在するため、反応性が高いことが原因である。

一つの分子に複数個のシリコンが含まれるものを、高次シラン分子と呼ぶ。高次シラン分子の発生では、ガス滞在

時間と核発生時間が重要である[8], ここでは, 一般的な製膜条件(ガス滞在時間が核発生時間よりも長く, 加えてシランの解離度(SiH₄分子がSiH_x分子に解離している割合)が低い条件)の場合を考える. 例えばSiH₂ラジカルはSiH₄と重合反応を起こしSi₂H₆が発生する. この反応は発熱反応であり, 生成物の余剰エネルギーを緩和する必要がある. 薄膜堆積では余剰エネルギーを膜から基板へと緩和させることができるが, プラズマ中の場合, エネルギー緩和のルートが限られる. 解離反応を起こすか, 第3体の分子を介してエネルギーを緩和するかである(3体反応と呼ぶ). このように最終生成物まで反応が枝分かれすることをブランチングと呼ぶ. SiH₂とSiH₄の反応では, 以下のようなブランチングが考えられる[17].



このとき, Si₂H₆*の「*」はその分子が励起状態であることを, Mは直接反応には関係ない第3体の分子を示す. 解離過程としては, Si₂H₆*からSiH₂とSiH₄に戻る逆過程があり, SiH₂による重合反応が可逆過程であることを示している. 他の解離反応としては, Si₂H₄ラジカルとH₂を生成するものであるが, Si₂H₄も反応性は高く速やかに損失する. 第3体分子は低解離度の場合, 主にSiH₄が担う. 他の分子に比べて, 密度が3桁から6桁程度高く衝突頻度が高いためである[15]. 生成したSi₂H₆は再びSiH₂ラジカルとの重合反応によりSi₃H₈を生成する. Si_mH_n分子にSiH₂が重合する反応を挿入反応とも呼ぶ. SiH₂ラジカル発生から挿入反応による高次シラン分子の発生までをまとめると以下のようなになる[18, 19].



上述した挿入反応による高次シラン分子発生では, 可逆反応であるため, 一分子中のSi原子数の増加とともに高次シラン分子密度は指数関数的に減少する[20]. 定常状態におけるSiH₂の密度[SiH₂]はSiH₄密度[SiH₄]と電子密度n_eに比例する.

$$[\text{SiH}_2] = k_1 [\text{SiH}_4] n_e$$

このときk₁はSiH₂生成反応の反応定数である. 高次シラン分子密度は以下のように示すことができる.

$$\begin{array}{l}
 [\text{Si}_2\text{H}_6] = k_2 [\text{SiH}_2] [\text{SiH}_4] = k_1 k_2 [\text{SiH}_4]^2 n_e \\
 [\text{Si}_3\text{H}_8] = k_3 [\text{SiH}_2] [\text{Si}_2\text{H}_6] = k_1^2 k_2 k_3 [\text{SiH}_4]^3 n_e^2 \\
 [\text{Si}_4\text{H}_{10}] = k_4 [\text{SiH}_2] [\text{Si}_3\text{H}_8] = k_1^3 k_2 k_3 k_4 [\text{SiH}_4]^4 n_e^3
 \end{array}$$

ここで, k₂, k₃, k₄はそれぞれ高次シラン分子の生成反応

の反応定数である. 上式が示すように, 定常状態における高次シラン分子密度は, SiH₄密度と電子密度で表すことができ, Si₄H₁₀の密度は, 電子密度の3乗に比例する. これは, Si₄H₁₀生成過程が三電子過程であることを示す. 以上から, ナノ粒子の成長(1つのナノ粒子内のSi原子数の増加)とともに, ナノ粒子の密度は指数関数的に減少するようと思われるが, そのようにはならない. 筆者等は, サイズがサブnmから数ナノメートルナノ粒子の計測法を開発し, 放電開始3ms程度から100ms程度までの初期成長期におけるナノ粒子のサイズ分布を推定した[21]. 結果を図1に示す. 放電開始後3msでは, プラズマ中には高次シラン分子のみが存在し, その密度は1分子あたりのシリコン原子数の増加と共に指数関数的に減少する. しかし放電開始後10msでは, シリコン原子数4個程度においてサイズ分布にボトルネックが現れて核発生し, その後ナノ粒子が単分散のまま成長する. この結果は, 質量分析器による中性分子計測でも同様の結果が確認されている[20].

ナノ粒子の核発生には, 高次シラン分子への電子付着が重要な役割を果たしている. 電子付着断面積の計算結果から, シリコン原子数が4個程度から, 電子付着断面積が急激に増加して, 剛体球モデルでの断面積に匹敵することで負イオン化可能となる[22]. プラズマ中に形成される静電ポテンシャルは, 空間ポテンシャルが境界よりも高い. 高次シランの帯電状態は一定ではなく, 帯電と中性化を繰り返すが, 統計的にプラズマ中の空間ポテンシャルに捕捉されやすくなる. このため, プラズマ中の高次シラン分子の滞在時間が長くなり核発生する. また, SiH_xラジカルの生成とナノ粒子密度はプラズマシース境界領域で高いことが確認されており, 主にプラズマシース境界で核発生してい

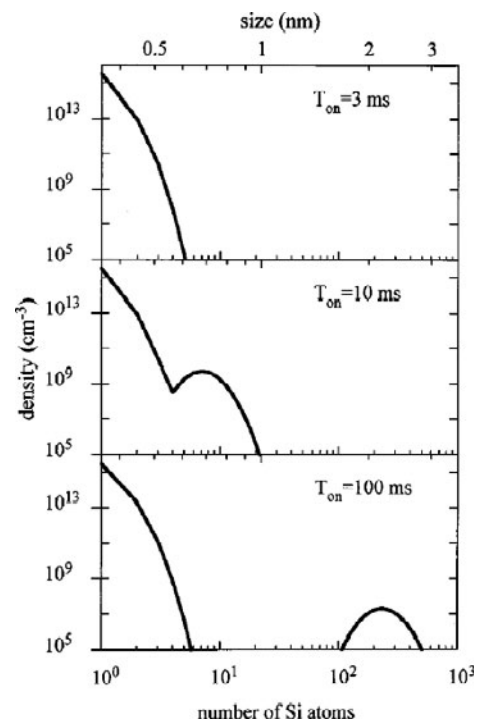


図1 シランプラズマ発生後100msまでのプラズマ中に存在する分子のサイズ(1分子内のSi原子数)の数密度.

ることがわかる[23].

以上をまとめると、高次シラン分子は SiH_2 等の短寿命ラジカルによる挿入反応により成長し、1分子当たりのSi原子数が4個程度の高次シラン分子の電子付着により核発生する。つまり Si_4H_{10} の負帯電までに四電子過程を必要とするため、核発生レートは電子密度の4乗に比例する。

7.3 振幅変調放電によるナノ粒子発生制御

ナノ粒子は、ラジカルの重合反応と電子付着により核発生し、その核発生レートは定常状態において電子密度の4乗に比例することを述べた。ここでは、振幅変調放電を用いた電子密度摂動によるナノ粒子発生の制御について述べる。

実験では、2枚の電極が平行に設置された容量結合型放電プラズマ装置を用いた[24, 25]。一方の電極に振幅変調した高周波電圧を印加してプラズマを生成した。プラズマ中で発生したナノ粒子のサイズ・密度は、筆者らが開発したレーザー散乱法を用いて計測された[26]。

放電開始後8秒の放電領域中央付近のナノ粒子サイズ・密度の振幅変調度 (AM Level) 依存性を図2に示す。振幅変調度の増加と共に、サイズは減少、密度は増加している。電子密度は放電電力に比例、放電電力は放電電圧の2乗に比例する。振幅変調により電子密度は摂動を受ける。前節で述べたように核発生レートは電子密度の4乗に比例するため、振幅変調した場合、電子密度が高い時間帯において核発生レートが顕著に高くなるため平均すると振幅変調なしの場合に比べて核生成レートが高くなり、ナノ粒子密度が増加する。ナノ粒子成長がラジカルの流入が主要なプロセスの場合、ラジカルの密度は電子密度の1乗に比例するため、ラジカル密度は変調の影響をあまり受けず、単位時間当たりナノ粒子1つに流入するラジカル分子数が減少してサイズが減少すると考えられる (図3)。

7.4 おわりに

本章では、反応性プラズマ中ナノ粒子についてあまりなじみのない研究者や初学者を対象として、ナノ粒子の発生および、振幅変調によるナノ粒子の発生制御について説明した。7.3節で説明した振幅変調に対するナノ粒子の発生・成長の研究は、プラズマを用いたナノプロセスにおけるナノ物質の物性ゆらぎの物理・化学を理解するうえで重要な知見を与える。本章では電子密度の摂動を例にとったが、プラズマパラメータの適切な摂動は、ナノ物質の物性を従来になく制御できることを示唆するものである。本章を読んだ読者が本テーマに興味を持っていただき、研究に参加していただけることを望む。

参考文献

- [1] R.M. Roth *et al.*, Appl. Phys. Lett. **46**, 1263 (1988).
 [2] Y. Watanabe *et al.*, Appl. Phys. Lett. **53**, 1263 (1988).
 [3] A. Bouchoule *et al.*, J. Appl. Phys. **70**, 1991 (1991).

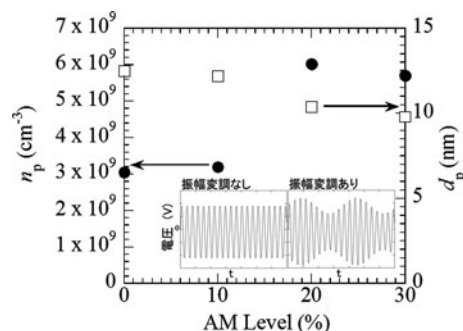


図2 放電開始8秒後の気相中ナノ粒子のサイズ d_p 、密度 n_p の振幅変調度 (AM Level) 依存性。図中の図は、読者の理解のため誇張した放電電圧波形の例。振幅変調では高周波の振幅が時間的に変化している。

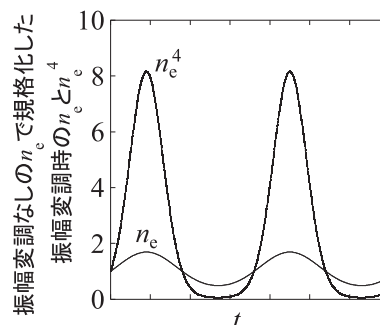


図3 振幅変調時の n_e と n_e^4 の時間変化。 n_e^4 に比例する核発生レートが振幅変調なしに比べて平均的に高くなることがわかる。

- [4] J.E. Daugherty *et al.*, J. Appl. Phys. **72**, 3934 (1992).
 [5] C. Cui and J. Goree, IEEE Trans. Plasma Sci. **22**, 151 (1994).
 [6] T. Matsuoka and M. Russel, J. Appl. Phys. **77**, 4285 (1995).
 [7] Ch. Hollenstein *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **3**, 239 (1994).
 [8] A. Gallager *et al.*, J. Appl. Phys. **91**, 5571 (2002).
 [9] Y. Watanabe, J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, R329 (2006).
 [10] 渡辺征夫: プラズマ・核融合学会誌 **76**, 903 (2000).
 [11] 古閑一憲 他: プラズマ・核融合学会誌 **87**, 99 (2011).
 [12] 白谷正治, 古閑一憲: プラズマ・核融合学会誌 **90**, 378 (2014).
 [13] 古閑一憲, 白谷正治: プラズマ・核融合学会誌 **91**, 323 (2015).
 [14] J. Perrin *et al.*, Contrib. Plasma Phys. **36**, 3 (1996).
 [15] 松田彰久: プラズマ・核融合学会誌 **76**, 760 (2000).
 [16] A. Matsuda, Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 7909 (2004).
 [17] M.J. Kushner, J. Appl. Phys. **62**, 2803 (1987).
 [18] A. Matsuda, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 365 (1998).
 [19] M. Takai *et al.*, Appl. Phys. Lett. **77**, 2828 (2000).
 [20] S. Nunomura *et al.*, Appl. Phys. Lett. **94**, 071502 (2009).
 [21] K. Koga *et al.*, Appl. Phys. Lett. **77**, 196 (2000).
 [22] J. Perrin and Ch. Hollenstein, Dusty Plasmas (ed. A. Bouchoule, Wiley, New York) chapter 2.
 [23] M. Shiratani *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 4542 (1999).
 [24] S. Nunomura *et al.*, Phys. Plasmas **15**, 080703 (2008).
 [25] K. Kamataki *et al.*, Appl. Phys. Express **4**, 105001 (2011).
 [26] S. Nunomura *et al.*, J. Appl. Phys. **99**, 083302 (2006).



講座 プラズマおよび気相成長を用いたナノ材料合成

8. トーラスプラズマ装置で発生する微粒子

8. Generation of Nano-Particles in Torus Plasma

芦川直子

ASHIKAWA Naoko

自然科学研究機構 核融合科学研究所, 総合研究大学院大学

(原稿受付: 2018年10月6日)

プラズマ核融合装置では、プラズマ放電により対向壁や真空容器内機器の損耗によってダスト（微粒子）が発生する。現在の核融合分野でのダスト研究は、機器設計や運転シナリオ決定に関与する工学的研究の側面が強い傾向にある。本章では、最近のダスト関連分析の進展と、今後の原型炉設計活動に対するダスト研究の課題について主に述べる。

Keywords:

fusion device, dust particles, erosion/deposition, tritium inventory, safety issue

8.1 はじめに

核融合プラズマでは、プラズマ放電によりプラズマ対向壁や真空容器内機器の損耗が生じ、ダストとなる[1]。一部のダストはプラズマ中で電離、輸送、再付着し、プラズマへの不純物混入、放射損失の原因となる。

よって、本講座の第2章から第7章で解説された微粒子に比べると、核融合プラズマで発生した微粒子は形状および構成元素が単純化できず、場合によっては複数の元素が混在することも多々ある（これは宇宙プラズマで発生するダスト[2]と共通する部分ではないかと筆者は考える）。ただし、微粒子の発生源はプラズマ真空容器内の構造物、もしくはリチウム、ボロンといった壁調整による被覆であり、微粒子の元素はこれらに限定される。

核融合プラズマ装置でダスト研究が盛んになったのは、現在フランスで建設中の国際熱核融合実験炉 ITER[3]における炉内トリチウム蓄積量が重要な問題[4]となった2000-2010年頃である。当時、ITERのダイバータ壁は炭素材を使用する設計が進められていたが、炭素壁が損耗し発生するダストがダイバータ部周辺部、特にシャドウ領域と呼ばれる構造的に影になりやすくかつプラズマへ曝露されない低温領域（当時のITERダイバータ構造の例はRef.4参照）に蓄積し、これらダストにトリチウムが継続的に蓄積した場合、ITER装置自体で許容されている炉内トリチウム蓄積量を大幅に超えるとの評価値が示された。このトリチウムを含む炭素ダストを定期的に除去しなければ、ITERのプラズマ運転時間に制約が課されるという深刻な問題であった。それゆえ、ダストの輸送、ダスト除去および炉内でのトリチウム軽減運転法に関する議論や研究が多々行われた。結果的にITERではダイバータ壁の材料をタングステンに変更することで[5]、炉内トリチウム蓄積

によるプラズマ運転時間の制限に関する問題を回避することにした。

新たなITERの設計では、ベリリウム第一壁、タングステン・ダイバータが用いられる。炭素、ベリリウム、タングステン堆積層への水素同位体蓄積量の違いについてRoth[6]がまとめており、この結果に基づくと新たな設計で使用される壁材料では炭素壁に比べて対して1-2桁低い水素同位体蓄積量と推定される。また、プラズマ粒子による壁材料の損耗量が軽減されるため、ダスト発生量自体が低く抑えられると考えられている。

ITERの設計でタングステン・ダイバータに変更するにあたり、早期からASDEX-U（マックスプランクプラズマ物理研究所）では段階的にタングステン壁に変更してプラズマ放電実験がすすめられ、2007年までにプラズマ対向壁の完全タングステン化が完了した。これらタングステン壁から発生するダストの種別を整理する研究が行われた[7]。さらにJET（イギリス、カラム研究所）ではITERの壁材料を模擬したITER-Like Wall (ILW) 実験が2011年から開始され、ILW実験後に採取されたダストの一部は日欧の幅広いアプローチ(BA)活動に基づき、量子科学技術研究開発機構・六ヶ所核融合研究所に輸送され、多様な分析が実施されている。JETで発生したダストは現在の重水素プラズマ放電もしくは過去の重水素-トリチウムプラズマ放電[8]の残留トリチウムを考慮した分析が必要である。このダストが六ヶ所核融合研究所に輸送された主な理由は、同研究所がトリチウム、放射化物およびベリリウム粉末を同一エリアで扱うライセンスを有しており、これは世界的にも大変貴重な研究施設であることに起因する。

プラズマ放電中に商用ダスト粒子を能動的に導入しプラズマを制御する実験も行われている。プリンストン・プラ

National Institute for Fusion Science, Toki, GIFU 509-5292, Japan

author's e-mail: ashikawa@lhd.nifs.ac.jp

ズマ物理研究所（アメリカ）で開発されたダストドロップパー[9]は核融合プラズマ装置に対して粒子リサイクリング制御を目的としたリチウム粒子、壁コンディショニングを目的としたボロン化合物粒子、および不純物粒子の入射実績がある。特に EAST（中国科学院・等電子体物理研究所、中国）ではリチウム粒子の入射によって約100秒の長パルス、H-mode 放電の維持に大きく寄与した[10]。

現在の核融合分野でのダスト研究は、装置設計や運転シナリオ決定に関与する工学的研究の側面が強い傾向にある。よって本章では最近のダスト関連分析の進展と、今後の原型炉設計活動に対するダストの課題について主に述べる。なお、ダストとプラズマとの相互作用およびプラズマ中の輸送に関する話題は、参考文献を参照いただきたい[11, 12]。

8.2 ダスト粒子のサイズ分布、および表面分析法で得られるデータ

プラズマ真空容器内に残留したダストの捕集方法は、1) ダストを捕集するフィルターを用意し、その背面を真空ポンプで排気することで、ダスト粒子をフィルターに吸着させる。これは、P. Sharpe らのグループが用いた方法で、NSTX, JT-60U, LHD, EAST など多くの装置で同様の方法が用いられた[13]。フィルターはフィルター自体に編み込み構造が無く表面が平坦で、ところどころに穴があるポリカーボネート・メンブレンフィルターを使用している。アドバンテック社が提供する同フィルターの最小孔径は0.1 ミクロンだが、実際には静電気によって平坦部へ多くのダストが付着するため最小孔径よりも小さな粒径のダストも分析から確認されている。白谷、古閑（九州大学）のグループでは、走査型電子顕微鏡（SEM）もしくは光学顕微鏡による形状分析だけではなく、さらに応用として透過型電子顕微鏡（TEM）分析用薄膜試料を同フィルターと共に固定する方法を用いて LHD（核融合科学研究所）の実験サイクル終了後にダスト採取を実施し、分析結果からダスト粒径が nm オーダーから 100 μm に至るまでの広い範囲の測定に成功し、サイズ分布が Junge 分布に従うことを示した[14]。図1にこの方法で得られたダストのサイズ分布を示す。

多くの磁場閉じ込め核融合装置では作業員が真空容器内でダスト捕集の作業を行ったが、JET ではベリリウム粉塵防護のため遠隔装置によって真空クリーナーを操作させてダスト捕集を行った[15]。

M. Balden, V. Rohde（ドイツ）のグループが実施したダスト捕集は、10 cm 程度のシリコン試料を専用の試料ボックスに入れ、プラズマ真空容器内に長期設置し、大気開放時に回収する方法である[7, 16]。この方法の目的は、走査型電子顕微鏡（SEM）および付随するエネルギー分散型 X 線分析装置（EDX）を自動処理で分析するためである。ダスト粒子に関する統計的なデータ取得には必要な方法であり、平坦な Si 基板を用いることでダスト粒子の背景凹凸に伴うダスト検出の誤認識を防ぐことができる。例えば、図1（Ref. 14）ではサイズ分布に関する詳細なデータは得

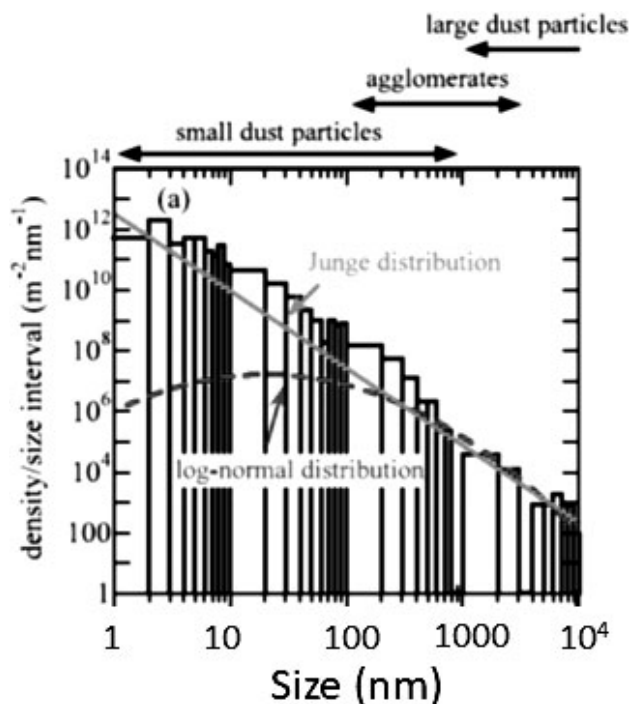


図1 LHD 第8サイクル実験後に採取されたダストのサイズ分布[14]。SEM 分析と TEM 分析を併用することで、nm オーダーまでの広い領域のダスト径サイズ分布を明らかにした。

られたものの、組成については代表的なダスト粒子について分析データを得るだけだったが、Balden の方法ではサイズ分布に用いた粒子すべての組成情報を得ることに成功している[16]。ダストの形状は、炭素壁から発生したダストは物理スパッタリングと化学スパッタリングが想定されるため、気相反応を経たと想定される粒子形状がしばしば観測され[14, 17]、図2に示すような凝集形状も観測されている。金属壁から発生したダストは図3に示すように溶融により発生したと想定されダストが炭素とは異なる点である。その他、材料の損傷に伴うダストや、複数の材料が混在したダストもある。核融合装置から発生したダストを分類化する取り組みが IAEA の協力活動（Coordinated Re-

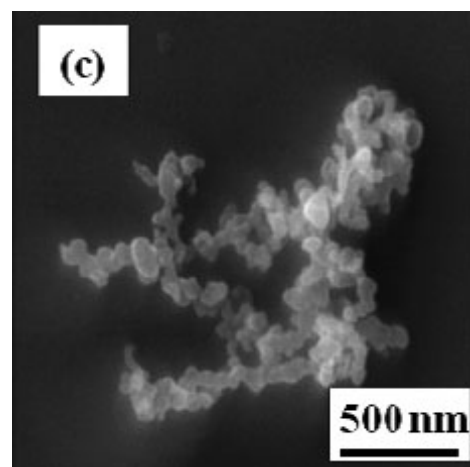


図2 走査型電子顕微鏡（SEM）によるダスト粒子の表面形状観察。ダストは LHD 第8サイクル実験後にプラズマ真空容器内で採取された。個々の粒子（平均粒径は数10 nm 程度）が凝集したダストが観測された[14]。

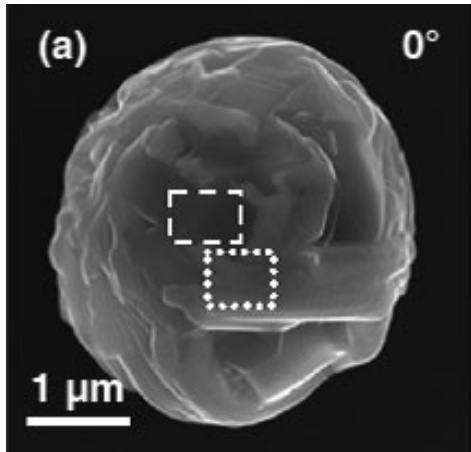


図3 走査型電子顕微鏡 (SEM) によるダスト粒子の表面形状観察。タングステン壁化が終了した後に ASDEX-U プラズマ真空容器内で採取されたダスト。エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) の結果から、主成分はタングステンである [7]。

search Program (CRP) : 「核融合装置におけるダストのサイズ, 組成と起源」[12]) で実施されている。個々のダスト粒子の発生起源に関する精査は多岐にわたるため困難であるが, 結果をデータベースとして活用し下記に述べるように原型炉設計活動でダスト粒子径などパラメータ入力として用いることは可能である。

より簡単なダスト捕集方法としては, 表面分析機器で試料を固定するために用いる粘着シールを直接プラズマ対向壁に接触させ, はがす方法がある。この方法で注意すべき事は, 剥離していない状態の層をシールテープによって剥離させてしまう可能性である。よって, シールによって得られたダストとフィルターへの捕集法では異なるデータが得られる可能性がある。

ダスト粒子の表面分析で用いる装置は, 一般的なプラズマ対向壁やプラズマ曝露試料への分析機器と同じである。しかし, ダスト分析特有の問題として次の課題がある。1) 多くの分析装置は浮遊状態のダストをそのまま扱うことができない。よって, ダストをあらかじめ固定した後, 分析装置へ入れる必要がある。2) 微量のダスト粒子から信号を検出する必要がある。タイルやプラズマ曝露試料分析とは異なり, 深さ方向および面方向の積算効果が低い。ただし, 近年の分析機器の検出感度向上により, この問題は改善されつつある。3) ダストに含まれるトリチウムもしくはダスト粒子自体が使用する機器への再付着防止が必要となる。

このような理由から, 核融合プラズマ装置から採取されたダスト粒子に対する直接分析の例が限定されている。例えば ITER でダイバータ材がタングステンに変更されたようにダスト粒子へのトリチウム蓄積は核融合研究では重要な課題の一つであったが, 現在稼働中の装置で最もトリチウム蓄積量が高いと考えられる JET で発生したダストに含まれるトリチウム量の高精度な直接評価はこれまで実施されていなかった。六ヶ所核融合研究所の BA 活動 (2014年～) では錫箔を併用した燃焼法を用いて初めて JET で採取されたダストに含まれるトリチウム蓄積量を明らかにした

[18]。この方法では錫箔の酸化燃焼により, 錫箔内に入れた数 mg のダスト粒子が一時的に摂氏1800度程度上昇するため, 図4に示すようにダスト粒子が完全燃焼する。それゆえダスト粒子内部へのトリチウム蓄積も含めた全量測定が可能で, ダストのトリチウム評価方法として確立された。

分析装置の検出感度の向上から, 10 μm 以上の粒径に対し X 線光電子分光法 (XPS), 電子プローブマイクロ分析器 (EPMA) 等で組成の空間分布が測定できるようになり, 粒子個々の組成を区別して分析することが可能となった。またこれらの分析機器は SEM に併設されている標準的なエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) では分析できないリチウム, ベリリウム, 鉛の検出も可能である。

8.3 核融合原型炉に及ぼす問題点

核融合原型炉のプラズマ対向壁材料はまだ未決定であるが, 金属壁による設計が主流でタングステンや低放射化フェライト鋼 (例えば F82H 鋼) が用いられる可能性がある [19]。JET-ILW 実験および ITER プラズマ実験と比べるとベリリウム壁による影響がないため, 単位質量当たりのダストへのトリチウム蓄積量はさらに低くなると推定される。

原型炉でのダストに関する課題は, 運転停止後の定期メンテナンスとしてプラズマ真空容器を大気開放した際, 浮遊物質であるダストがメンテナンス機器に付着することで機器が高レベル放射化物となること, メンテナンス機器のジョイント部等へのダスト混入による動作不具合の回避, およびトラス室への放射化ダストの拡散が挙げられる。

ITER と原型炉ではメンテナンス方法および使用されるメンテナンス機器が大きく異なる。ITER ではキャスクと呼ばれるコンテナ箱内にメンテナンス機器は格納され, キャスクが真空容器にドッキングしてメンテナンス機器の展開が行われる。つまり, プラズマ真空容器につながる空間はキャスク内部で閉じており, ダスト粒子がトラス室へ飛散する可能性が低い。しかし, 原型炉のメンテナンス

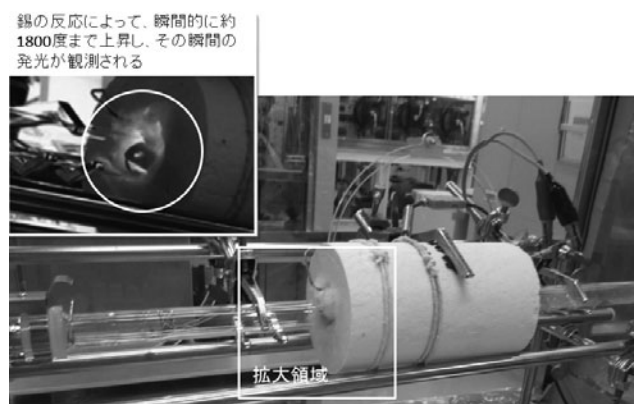


図4 JET から採取されたダストに対する燃焼法によるトリチウム測定。錫箔内に数 mg 程度のダスト粒子を入れ, その錫箔を写真中のガラス管+セラミックヒーター部に入れて加熱する。燃焼時は左上写真のようにガラス管から瞬間的に発光が見える。

方式はITERのように閉じた空間だけで実施することは困難と考えられ、ダストからのメンテナンス機器の防護方法は、一つ大きな課題である。

ITERのメンテナンス機器では、ダスト粒子が付着しやすい表面を推定し、多いと予測された箇所は設計変更を加えて改善をすすめている[20]。特にITERでは大型のマニピュレータが水平ポートから挿入され、トーラス全周に展開されるという独自のメンテナンス機器が用いられるため、機器ジョイント部へのダストのコンタミによる動作トラブルが生じた場合、メンテナンスの運用とその後のプラズマ実験への影響という問題につながるため、さらなる設計改善が行われている。

謝 辞

本記事の機会を提供いただいた静岡大学・三重野哲教授、核融合プラズマ、プロセスプラズマ、宇宙プラズマ等、広くプラズマ中の微粒子挙動に関する議論の場を提供している微粒子研究会の関係者の皆様（NIFS一般共同研究・研究会（NIFS16KKG034））、および科研費基盤(C)「核融合炉実用化に向けた真空中での能動的手法を用いたトリチウム低減法の開発」（18K04999）の支援に感謝いたします。

参考文献

- [1] 三重野 哲：プラズマ・核融合学会誌 94, 513 (2018).
 [2] 例えば, E. Nakamura, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 109,

- E 624 (2012).
 [3] 井上多加志 他：プラズマ・核融合学会誌 92, 393 (2016), 公式ホームページ <https://www.iter.org/>.
 [4] 例えば, 田辺哲朗 他：プラズマ・核融合学会誌 85, 680 (2009); S. Rosanvallon *et al.*, J. Nuc. Mater. 368-388, 882 (2009).
 [5] K. Ezato *et al.*, Fusion Eng. Des. (2018) *accepted*.
 [6] J. Roth, *et al.*, Plasma Phys. Controlled Fusion, 50, 103001 (2008).
 [7] M. Balden, *et al.*, Nucl. Fusion 54, 073010 (2014).
 [8] S. J. Nipe, *et al.*, Fusion Eng. Des. 58-59, 383 (2001).
 [9] D. K. Mansfield, *et al.*, Fusion Eng. Des. 85, 890 (2010).
 [10] Y. Liang, 1st Asia-Pacific Conference on Plasma Physics, Chengdu (2017); J.S. Hu *et al.*, Plasma Rev. Lett. 114, 055001 (2015).
 [11] J. Winter, Phys. Plasma 7, 3862 (2000); 芦川直子：プラズマ・核融合学会誌 84, 924 (2008); 増崎 貴：プラズマ・核融合学会誌 92, 2 (2016).
 [12] 芦川直子：プラズマ・核融合学会誌 89, 592 (2013).
 [13] J.P. Sharpe *et al.*, J. Nuc. Mater. 337-339, 1000 (2005).
 [14] K. Koga *et al.*, Plasma Fusion Res. 4, 34 (2009).
 [15] A. Widdowson *et al.*, J. Nuc. Mater. 438, S827 (2013).
 [16] M. Balden *et al.*, PFMFC-15, 2015, Aix-en-Provence, France.
 [17] N. Ashikawa *et al.*, J. Nuc. Mater. 438, S664 (2013).
 [18] N. Ashikawa *et al.*, 23th PSI conference 2018, Princeton USA.
 [19] Y. Someya *et al.*, Fusion Eng. Des. (2018) *accepted*.
 [20] M. Saito *et al.*, Fusion Eng. Des. 89, 2352 (2014).



あし かわ なお こ
 芦川直子

核融合科学研究所・核融合システム研究系
 助教, 総合研究大学院大学核融合科学専攻
 併任. 主な研究分野はプラズマ壁相互作用,
 特にトリチウムを含む水素同位体測定
 および X 線光電子分光法 (XPS), グロー放電発光分光法
 (GD-OES) 等による元素測定. 最近は原型炉に向けたトリチ
 ウム除染シナリオ構築に関する研究にも従事.



9. まとめ

9. Summary

三重野 哲

MIENO Tetsu

静岡大学・創造科学技術大学院

(原稿受付：2018年11月6日)

第8章で記述された様に、核融合炉開発において、壁からの微粒子発生は重要な研究テーマである。炭素壁から金属壁への変更にて大幅に微粒子発生量を防げる。しかしながら、将来の原型炉ではさらに高エネルギーのプラズマ照射効果が有り、かつ、プラズマ対向壁の面積がより膨大であるため、壁からの微粒子発生は起きうる。この発生抑制およびプラズマへの影響を理解する為に、引き続き壁からの微粒子発生、輸送、堆積の基礎研究は重要である。

気相でのナノ粒子発生について、第1章から第5章において、種々の条件での研究成果が示されている。一方、反応性が有り、衝突頻度の高い気液界面での反応については、第6章で述べられている。気相からの微粒子発生については、大気中での雪結晶の発生を連想させてくれる。人工雪結晶を実現した北大の中谷宇吉郎博士の研究[1,2]をはじめ、気相での核成長の研究は多数有るが[3]、臨界現象が含まれ、電子運動の不確実性が含まれるため、明快な解明が難しいと思える。種々の元素を含む微粒子発生においては、さらに、核成長の選択肢が増えるため、種々の形状の微粒子が発生すると言える。この複雑現象には、実験・理論計算の両面からの研究が必要であろう。実験においては、微粒子のその場測定法が進歩している。第7章で示される様に、微粒子の成長は、レーザー・ミー散乱法が有効

である。図1において、上下のRF電極間に作られたアルゴンプラズマ中で浮遊する μm サイズの微粒子雲のミー散乱像がきれいに観測されている。一方、プラズマ照射に伴い、壁にて発生する微粒子研究も活発である。複雑な基礎過程が重なっている。図2は、Mo電極にアルゴン・プラズマジェットを照射し、反応後の表面をSEM観察した写真である。多くのMo微粒子が発生している。また、スパッタリング後の凹部も見られる。

金属やセラミックスなど有限の固体材料から、新奇なナノ材料を合成したり、壁材料を見いだすことは、ワクワクする活動だと思う。この講座が、若手の方に役立つことを期待している。また、講座の各章を執筆して頂いた著者の方々に感謝する次第である。

参考文献

- [1] 中谷宇吉郎：科学の方法（岩波書店，1958）。
- [2] 中谷博士の研究については、石川県の中谷宇吉郎雪の科学館で詳しく知ることができる。
- [3] N.M. Hwang, Non-Classical Crystallization of Thin Films and Nanostructures in CVD and PVD Processes (Springer, 2018).

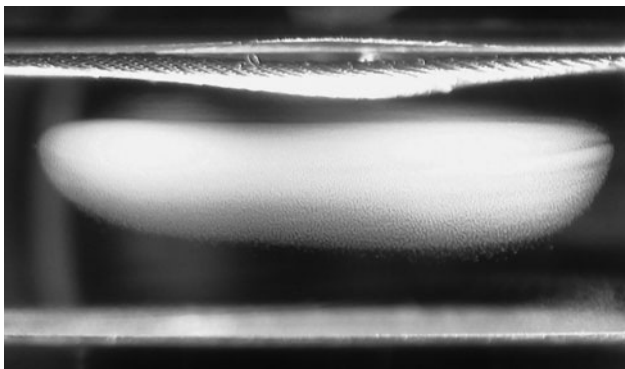


図1 約20 mm間隔の上下電極間に作られたRFアルゴンプラズマ中に浮遊する微粒子雲の写真。

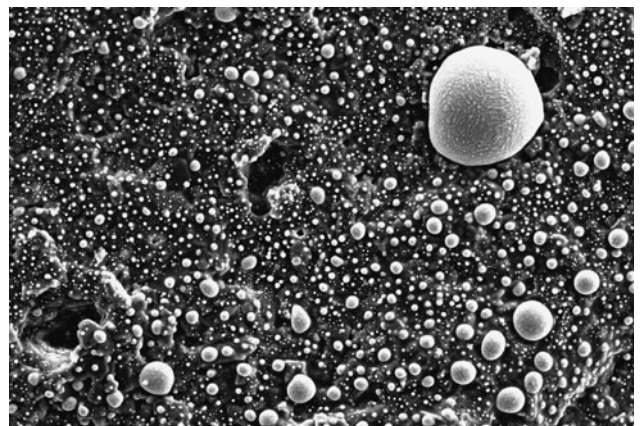


図2 Moターゲットにアルゴンプラズマを照射した後の表面SEM写真。横枠の長さが128 μm 。