



高周波プラズマによる超微粒子の作製

吉田 豊信*・明石 和夫*

Preparation of Ultrafine Particles in a Radio-frequency Plasma

Toyonobu YOSHIDA and Kazuo AKASHI

1. はじめに

プラズマはしばしば物質の第四の状態と定義される。

一方粒径について特に厳密な定義はないが一般的には 100 nm 以下の超微粒子も、ここ 10 年来の多方面にわたる研究により、その物理的または化学的性質が bulk のそれとは大きく異なることが明らかにされ、ある意味で物質の第四の状態と呼ぶにふさわしいと考えられるようになってきた。このいわば第一の第四状態のプラズマの特長を利用して第二の第四状態である超微粒子を生成させると、その過程で、形態か構造か特性か、具体的に何であるかは別として、新しい“あるもの”が生まれるのではないかと、また超微粒子製造の新しいプロセスが生まれるのではないかと、という期待が本研究の動機である。

現在までに種々の製法により超微粒子が作製されてきた。中でも“ガス中蒸発法”は最もよく知られている製法の一つである。この方法では、通常の蒸着装置の転用が容易なため多方面で利用されているが、減圧下での bulk の溶解、蒸発及びそれに続く均一核生成と smoke 状態での粒子の成長を特徴としているので、作製し得る物質の種類、収量にはおのずから限界がある。ここで取り上げる高周波プラズマ法は、ガス温度が約 10 000 K の熱プラズマ中へ物質を導入し、完全に気化させた後、超急冷することによって微粒子を生成させようとするもので、超高温蒸気の冷却過程をもつことを特徴としている。物質の蒸発及び冷却過程においては、同時に化学反応を進行させることも可能で、広範囲の応用が期待される。

さて本法に使用する高周波プラズマは、別名誘導結合プラズマとも呼ばれる。通常石英管内の大気圧下のガス流に、管外の誘導コイルから数メガヘルツの高周波磁場を結合させる方式で、無電極放電の一種であり、重要な応用例の一つとしては近年盛んになり出した ICP spectroscopy がある。高周波プラズマの最大の長所は、無電極のため電極物質が不純物としてプラズマ中に混入

せず、各種の反応性ガスの使用も可能であるという点にあるが、反面、無電極であるが故に外的じょう乱にはすこぶる敏感で、導入される反応物の量はかなり限定され、供給速度がある量を超えると、たちまちプラズマは不安定になり消えてしまうという大きな欠点を持っている。この不安定性は、高周波プラズマの多方面への応用を阻害している最大の問題点でもあり、本稿では最初にこの不安定性克服のために筆者らが最近考案した二つの方式を簡単に紹介し、次に高周波プラズマによる超微粒子作製法の特異性を見極めるために行つた二、三の研究例を中心に説明することとする。

なお、1970 年代前半までの高周波プラズマに関する理論、及び、粉体処理等の実験的研究例の詳細なレビューは、ECKERT¹⁾、WALDIE²⁾³⁾、及び MAHÉ⁴⁾ らによりなされており、参照されたい。

2. 高周波プラズマトーチの開発

現在、反応物をプラズマ中に導入した際のプラズマの不安定性を明確に説明し得るような理論的モデルはないが、最近 BOULOS ら⁵⁾⁶⁾ は高周波プラズマ内の温度分布及び流れの二次元的モデル計算を行い、プラズマ上部の“magnetic pumping”によつて生ずる渦流の存在を見事に示した。このモデルでは定常流を扱っているため、直接には上記不安定性の問題を扱えないが、高周波プラズマを発生維持する能力が上記渦流の健全性に強く依存していることを暗示する。事実、プラズマの軸方向に反応物を導入する場合には、この渦流に起因する逆流に打ち勝つべく、毎秒数メートルの線速を反応物に与える必要があり、ICP spectroscopy 用の 1 インチ径の低入力トーチでさえ、毎分 1 l 程度のキャリアガスを流して試料をプラズマ中に導入している。高周波プラズマの安定性は、このキャリアガスの導入量及び導入口とプラズマとの相対的位置に強く依存しており、我々の経験によると、高周波コイル直上から導入した場合最も安定に反応物を導入し得た。すなわち、渦流の乱れ方が最も少ないと思われる位置である。

昭和 57 年 3 月 31 日受付 (Received Mar. 31, 1982) (依頼解説)

* 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku 113)

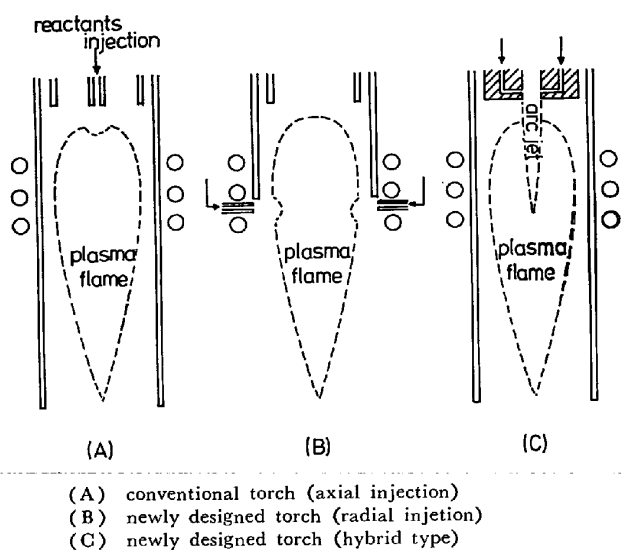


Fig. 1. Schematic drawing of the radio-frequency plasma torches.

以上のような考え方に基づいて、我々はプラズマ中へ物質を導入した場合の不安定性の要因は“magnetic pumping”の作用によつて生ずるプラズマ内の渦流が、中心軸方向への物質導入により乱されることにあると考え、安定化のために二つの方式を開発した⁷⁾⁸⁾。その一つは、上記渦流の部分は高周波プラズマの“聖域”と考え、反応物質をプラズマの中心軸方向からではなく、誘導コイルの間隙から半径方向にプラズマ中に導入する方式であり、他の一つは、渦流を乱す場合にはプラズマを維持するためのエネルギー供給源が何か必要であるとの発想のもとに開発したもので、軸方向に噴出させたアークジェットに“種火”としての役割を任せ、これに高周波磁場を結合する一種の“hybrid”形式のものである。Fig. 1 に旧来のトーチ及び新方式の二種のトーチを図式的に示した。

現在、この二方式とも一応の完成をみ、不安定性に関してはほとんど問題はなくなり、前者はプラズマ蒸発法による合金超微粒子作製の試みに、また後者はプラズマCVD法による窒化ケイ素超微粒子の合成に使用している。

3. 反応器の設計

高周波プラズマを反応装置として扱う場合には、高周波プラズマが電磁流体的に安定性を保っているということ、及び反応部が超高温であるという特殊性を考慮する必要がある。このことが反応器の設計に幾つかの制約を加え、高周波プラズマの発展を遅らせてきた要因ともなっている。特に注意すべき点をあげると、1) 共振的な定常波が発生しないような形状を選ぶこと、すなわち、BEGUIN ら⁹⁾が実験的に示したように、定常波が発生する場合にはプラズマは保持されなくなり消滅する。また、我々の初期の実験でも、トーチの長さがプラズマの

安定性に影響を与えることはよく経験したことである。

2) 容器とプラズマとの放電を防止するように設計する必要がある。特に金属性容器を使つて生成物を回収したり、金属性冷却プローブをプラズマ中に送入する場合には、それらを完全に接地状態にすると、プラズマの軸方向にも強い電場が発生し、プラズマの不安定性要因ともなるので、直接プラズマと電氣的に接するような金属部分はフロートの状態にした方がよい。3) トーチを容器に直接シールするためには、O-リングが熱によつて損傷しないように設計する必要がある。このためには、水冷製のトーチを用い、できるだけ細いO-リングでシールすることが望ましい。

以上のような装置上の制約から逃れる最も簡単な方法は、プラズマトーチの下端を開放系にして大気中で作動させる方法であり、雰囲気制御をあまり必要としない酸化物系の超微粒子作製が高周波プラズマの応用としては最も容易であると言える。しかし、金属、窒化物、炭化物などの超微粒子を作製する場合には雰囲気制御は不可避で、反応器は真空容器としての機能も兼ね備えている必要があり、その設計には十分な検討が必要である。研究の成否の90%は、実験パラメータを少なくするという意味においても、この反応器の設計段階ですでに決まってしまうと言つても過言ではないであろう。

4. 高周波プラズマによる超微粒子の作製

高周波プラズマを用いて超微粒子を作製する場合、プラズマを単なる熱源として用いる場合と、積極的にプラズマ中で高温化学反応を起こさせる場合とがある。前者はプラズマ蒸発法とも呼ぶべきもので、導入物質を完全に気化させることによつて超高温蒸気を得る点において、通常ガス中蒸発法とは異なる。このプラズマ蒸発法においては、冷却過程において化学反応を導入する事も可能で、この場合は反応性プラズマ蒸発法と呼ぶことにする。他方、後者はプラズマCVDと呼ぶのがふさわしく、通常CVD反応で得られる物質の大部分は、本法により超微粒子として得ることが原理的には可能である。

Table 1に、上記分類法に従つて、現在までに高周波プラズマを使つて試みられた微粒子作製の例をまとめてみた。これらの研究の大部分は1970年代に入つてからの仕事であり、研究としては初期段階にあるため、作製された微粒子の例は余り多くはないが、酸化物、窒化物、炭化物、金属といった広範囲の微粒子が得られることを示しており、トーチや反応器の開発がより進めば、更に作製例は多くなることが予想される。

以下では、我々が現在までに行つてきた超微粒子作製に関する研究を通して把握されたプラズマ法の特異性について簡単に述べることにする。

Table 1. Examples of ultrafine particles prepared by radio-frequency (RF) plasma processes.

RF Plasma Evaporation Method	Fe ¹⁰⁾ , Fe-Al ¹¹⁾ , Nb-Al ¹²⁾ , Nb-Si ¹²⁾
Reactive RF Plasma Evaporation Method	Si ₃ N ₄ ¹³⁾ , SiAlON ¹³⁾ , TaC ¹⁴⁾ , TiN ¹⁵⁾
RF Plasma CVD	Fe ¹⁶⁾ , B ¹⁷⁾ , SiO ₂ ¹⁸⁾ , TiO ₂ ¹⁹⁾ , MgO ²⁰⁾ , Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ ²¹⁾ , TiO ₂ -Cr ₂ O ₃ ²²⁾ , Al ₂ O ₃ -SiO ₂ ²³⁾ , Al ₂ O ₃ -TiO ₂ ²⁴⁾ , TiN ²⁵⁾ , TiB ₂ N ₃ ²⁵⁾ , SiC ²⁶⁾ , B ₄ C ²⁷⁾

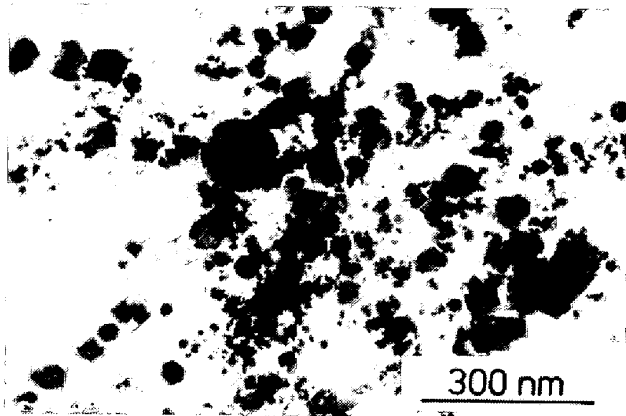


Photo. 1. Electronmicrograph of Fe particles deposited on a sampling holder.

4.1 高周波プラズマ蒸発法による鉄超微粒子の作製¹⁰⁾

高周波プラズマ法の特異性を示すものとして、鉄超微粒子の作製例があげられる。通常、ガス中蒸発法で得られる鉄超微粒子の形態は、BCC型結晶構造をもつ物質の微粒子でよく観察される菱型十二面体を基本構造としているが、プラズマ蒸発法で得られた60 nm以下の微粒子中には八面体の晶癖を示す粒子が数多く観察される。更に、粒径が大きくなるに従って内部構造の乱れが観察され、100 nmをこすと、複数の結晶から成る内部構造を持つ粒子が観察されるようになる (Photo. 1)。電子線回折では γ 相の存在は否定的であつたが、これらの特異性は明らかに鉄の γ 相から α 相への変態に関連しており、プラズマ蒸発法での粒子の成長が、ガス中蒸発法よりも高温で起こることを示すものである。事実、実験条件を仮定したモデル計算によれば、本法での粒子の成長は fog 状態での衝突合体機構によつて特徴付けられ、ガス中蒸発法における smoke 状態での衝突合体機構とは本質的に異なるものと思われる。

4.2 高周波プラズマ蒸発法による合金超微粒子の作製

上記 fog 状態での衝突合体機構がプラズマ尾炎部での粒子成長を支配しているとすれば、複数の種類の金属粉をプラズマ中に同時に導入し蒸発させて得られる混合金属蒸発を急速冷却することによつて合金微粒子が得られるはずである。このことを検証するために、Nb-Al系及びNb-Si系を選んで実験を行つた。Nb-Al系及びNb-Si系の蒸気圧の比はNbの融点においてそれぞれ約 10^6 気圧及び 10^4 気圧であり、0.1 g/min程度の供給速度で粉体をプラズマ中に投入した場合の過飽和度から、Nb, Al, Si, の核生成温度を計算するとそれぞれ約

3 000 K, 1 500 K, 2 000 K となる。すなわち、これらの系では衝突合体機構によらなければ合金化は不可能に近いと思われる。本研究は現在も続行中であり、以下は現在までに得られたおもな結果である。

(1) Nb-Al 系¹²⁾

混合粉末の組成を 25 at% Al から 75 at% Al まで 5 段階にかえてプラズマ中に投入し、得られた試料を X 線回折で調べたところ、75 at% Al の試料でのみ Nb の他に NbAl₃ の明瞭なピークが検出されたが、他の試料では Nb のみ検出され Al は検出されなかつた。しかし、25 at% Al の混合粉末を投入して得られた実験試料を酸化させたところ 9Nb₂O₅·Al₂O₃ 及び NbAlO₄ なる酸化物のみが検出された。これらの酸化物が Nb₃Al 合金を酸化させた場合にのみ得られ、Nb と Al の微粒子を混合して酸化しただけでは得られない酸化物であるところから、少なくとも Al と Nb は同一粒子中に存在していることは明らかであり、多くの Al は coating の形で Nb 粒子に付着している可能性が強いと言える。このことは Nb の融点と Al の沸点とがほぼ等しいことに起因していると思われる。我々の計算では平衡状態で共通の液相温度領域が存在しないような系の合金化は 10⁴~10⁵ K/s 程度の冷却速度では得られず、10⁶ K/s 以上の冷却速度を用いて Nb 粒子が 3 nm 程度の時に Al 粒子が核生成を始める状況が可能となれば Al の混合比が少ない場合でも合金化は可能となると思われる。なお NbAl₃ は Al 液相粒子と Nb 固相粒子が合体し、状態図から考えると、57.8 at% Al 以上の液相粒子として成長したものと考えられる。

(2) Nb-Si 系

17 at% Si から 67 at% Si まで混合粉末の組成をかえて実験を行い、X線回折で合金相を調べた結果、Nb のピーク以外に 50 at% Si 以上では NbSi₂ が、17~33 at% Si では高温相の Nb₅Si₃, tetragonal の Nb₃Si, 及びわずかの cubic Nb₃Si が認められた。状態図によつて、もとの粉末の組成と生成微粒子で認められた合金相を比較すると ±10 at% 前後の組成制御が可能であることが判明した。このことから、Nb-Si 系のように共通液相温度領域がある系では、一方の粒子が優先的に生成したとしても合金化は可能であるという結論に達した。なお、最近 RONSHEIM ら²⁸⁾ はアークジェットを改良して、Nb-Si 系で同様な実験を行い 25 at% Si の混合粉から Nb 及び Si の他に Nb₅Si₃ 及び NbSi₂ の合金相を得たと報告している。

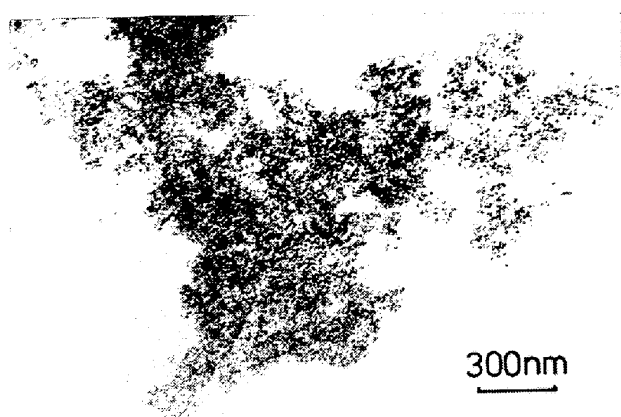


Photo. 2. Electronmicrograph of Nb-Al alloy particles deposited on a water-cooled copper sphere.

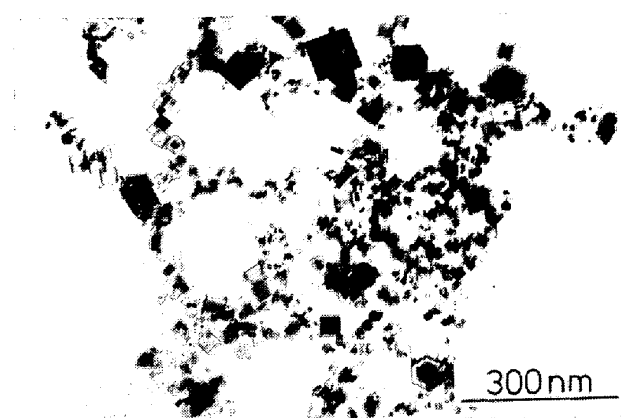


Photo. 3. Electronmicrograph of TiN particles with clear-cut habits.

以上のことから、プラズマ法での粒子の成長は“fog”状態での衝突合体機構が支配的であることが検証されたものと思われる。また、上記 quenching によつてプラズマ法の欠点とされてきた粒度分布の広がりはほとんどなくなり、平均粒径 10 nm 程度で均一な超微粒子が容易に得られることが判明した。(Photo. 2)

本研究は初期段階にあり、更に多くの研究が必要なのは言うまでもないが、蒸気圧に数オーダーの違いがある系であつても、高周波プラズマ法によれば、その高温金属蒸気の共凝縮過程を利用して少なくとも合金化は可能であることが示された。特に、高温相の合金超微粒子が得られたことは興味深く、更に冷却速度を上げた実験を積み重ねデータの蓄積をすれば、本研究の応用により新しい材料が生まれる可能性は十分にあると思われる。

4.3 反応性プラズマ蒸発法による TiN 超微粒子の合成¹⁵⁾

純金属や合金微粒子の成長過程は、上記のように“fog”状態での衝突合体機構で特徴づけられるが、熱力学的に液相が出現しない状況での粒子の成長は、“smoke”状態での衝突合体機構かまたは優先的に成長した粒子表面での不均一核生成に支配されるものと思われる。TiN微粒子合成実験の例が後者に当たり、実験条件を熱力学的平

衡の仮定のもとに解析すると、液相の Ti や TiN は出現せず、直接 TiN の個相が出現すること及び Ti⁺イオンや TiN(g) が核生成の中心になるに十分な量存在することが示される。この場合には Photo. 3 のように微粒子の大部分はきれいな晶癖を示し、ガス中蒸発法で得られる金属超微粒子の大部分が晶癖を示すことと対応しているものと考えられる。すなわち、ガス中蒸発法で晶癖が得られる微粒子は、実験条件にもよるが、その成長過程に液相はほとんど関与していないものと思われ、ガス中蒸発法では蒸気圧が著しく異なる系での合金化は望めそうもない。

さて、本法では Ar-N₂ プラズマ中に投入された Ti 粉末が蒸発し、その冷却過程で窒素と Ti の蒸気が反応して TiN 微粒子を生成する故に、プラズマ内での [N₂]/[Ti] のモル比によつて粒子の組成は異なり、[N₂]/[Ti]=26 の時、ほぼ化学量論的組成の TiN が得られることが判明した。

本法は他の窒化物系や炭化物系への応用も容易であり、副産物を伴わないという利点もあつて、今後の発展が期待される分野である。

4.4 プラズマ CVD 法による Si₃N₄ 超微粒子の合成

本研究は、前述の hybrid 型プラズマトーチを用いて現在遂行中であり、プロセスの熱力学的検討は既に終わったが、ここでは今までに得られた実験結果を略述することとする。

本法の特徴は原料である SiCl₄ を 1 g/min 程度 hybrid プラズマ中に導入し、還元雰囲気中で熱分解させ、尾部でアンモニアガスにより反応性の quenching を行うことによつて微粒子を得ようとするもので、副産物の NH₄Cl が生成微粒子中に混入しないように、捕集部は 250°C 前後に保たれている。得られる微粒子は粒径 30 nm 以下のアモルファス白色粉末で、窒素含有量 37±0.5 wt%、シリコン含有量 60±2 wt% であり、赤外吸光分析でも Si-O ボンドはほとんど観測されず、微粒子としては極めて高純度のものである (Photo. 4)。

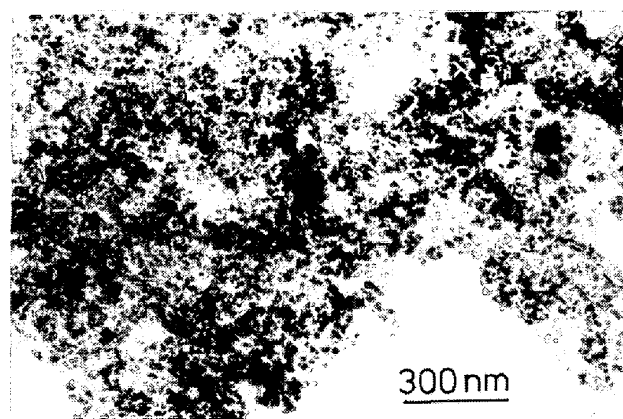


Photo. 4. Electronmicrograph of amorphous Si₃N₄ particles prepared in the hybrid plasma torch.

更に結晶化温度は 1540~1560°C と極めて高く、その高純度性を示している。

現在、多方面で Si_3N_4 超微粒子合成の研究が盛んにおこなわれつつあるが、 SiH_4 ではなく SiCl_4 を原料としてこのような高純度の微粒子が得られたことは、プラズマ法の優位性を示すものとして興味深い。更に詳しい結果及び熱力学的解析は近日公表の予定である。

5. おわりに

一般に、プラズマ化学やプラズマ processing に属する研究の困難さは、多数のパラメータが非線型的に複雑に関連しあっていることに起因する。高周波プラズマによる超微粒子作製の研究においてもこのことがあてはまり、今後の発展を期するためには過去の学問大系と関連づけ得る実験を可能とする装置の開発が急務である。その意味で我々は系統的な実験を可能とする装置の開発に努力してきた。トーチ部の開発は一応完成をみたので、今後は微粒子の生成過程を系統的に調べるための装置を開発する必要があると考えている。特に尾炎部の非平衡状態での微粒子生成過程におけるイオンや電子の役割の解明は、本法の将来を本質的に決定する可能性があり、本研究の窮極の目的でもある。

他方、経済的な側面から「高周波プラズマ法による超微粒子作製に輝かしい未来はあるか？」と問われれば、「高周波プラズマでしか作製し得ない微粒子で、工業的に有用なものがあればという条件付きで、未来はある」と答えるしかない。その意味で、本稿では我々の研究例を紹介しながらその特異性を中心に解説してみた。生産性や効率といった側面にあまりふれなかつたのは、スケール・アップによりこれらの問題は大幅に改善されることが期待され、実験室規模の小さな装置での効率などは余り意味を持たないと考えるからである。事実、ヨーロッパのあるメーカーは本法を用いて TiO_2 超微粒子を製造しているといわれ、高周波プラズマ法の特徴であるけた違いに速い反応速度と連続操業性の利点を生かしたプロセスが開発されれば、経済的にも成り立つことを示すものとして興味深い。

以上、本稿で述べてきた中には独断的な解釈部分もあるかと思うが、高周波プラズマが“Laboratory Toy”と呼ばれた時代から、ようやく“Laboratory Instrument”の地位を確保しかけていると思われるのが現状であり、その超微粒子作製への応用に関しては、ようやく研究の芽が成長しはじめた段階であることにかんがみ、お許し願えれば幸いである。本稿によつて読者の方々が少しでも本法に興味を抱いて下されば、と願つてペンを置きた

文 献

- 1) H. U. ECKERT: High Temp. Sci., 6(1974), p. 99
- 2) B. WALDIE: Chem. Engr. Lond., 259 (1972), p. 92
- 3) B. WALDIE: Chem. Engr. Lond., 261 (1972), p. 188
- 4) R. MAHÉ: Les Hautes Températures et leurs Utilisations en Physique et en Chimie, ed. by G. CHAUDRON and F. TROMBE, Vol. I (1973), p. 139 [Masson and Cie, Paris]
- 5) M. I. BOULOS: IEEE Trans. Plasma Sci., PS-4 (1976), p. 367
- 6) M. I. BOULOS, R. GAGNE, and R. M. BARNES: Can. J. Chem. Eng., 58 (1980), p. 367
- 7) T. YOSHIDA, K. NAKAGAWA, T. HARADA, and K. AKASHI: Plasma Chem., 1(1981) 1, p. 113
- 8) 投稿中
- 9) C. P. BEGUIN, J. B. EZELL, A. SALVEMINI, J. C. THOMPSON, D. G. VICKROY, and L. MARGRAVE: The Applications of Plasmas to Chemical Processings, ed. by R. F. BADDOUR and R. S. TIMMINS, (1967), p. 35 [M. I. T. Press]
- 10) T. YOSHIDA and K. AKASHI: Trans. JIM, 22 (1981), p. 367
- 11) A. I. GAL and V. V. GAL: High Temp.-High Press., 8(1976), p. 255
- 12) 原田俊哉, 吉田豊信, 小関敏彦, 明石和夫: 日本金属学会誌, 45(1981), p. 1138
- 13) J. CANTELOUP and A. MOCELLIN: Special Caramics 6, ed. by P. POPPER (B. C. R. A. Stoke on Trent 1975), p. 209
- 14) J. CANTELOUP and A. MOCELLIN: J. Mat. Sci., 11 (1976), p. 2352
- 15) T. YOSHIDA, A. KAWASAKI, K. NAKAGAWA, and K. AKASHI: J. Mat. Sci., 14 (1979), p. 1624
- 16) M. A. GUSSEIN, Yu. G. KIRYANOV, N. S. RABOTNIKOV, A. S. SAKHIEV, and V. G. SYRKIN: Soviet Powder Met. Metal Ceram., 9(1971), p. 966
- 17) J. CUEILLERON and B. CRUIZIAT: Bull. Soc. Chim. France, 4(1973), p. 1207
- 18) A. AUDSLEY and R. K. BAYLISS: J. Appl. Chem. 19 (1969), p. 33
- 19) P. H. DUNDUS and M. L. THORPE: Chem. Engng. Prog., 66 (1970), p. 66
- 20) M. GAGAWA, M. KIKUCHI, R. OHNO, and T. NAGAE: J. Amer. Ceram. Soc., 64 (1981) C-7
- 21) T. I. BARRY, R. K. BAYLISS, and L. A. LAY: J. Mat. Sci., 3(1968), p. 229
- 22) T. I. BARRY, R. K. BAYLISS, and L. A. LAY: J. Mat. Sci., 3(1968), p. 239
- 23) M. S. J. GANI and R. MCPHERSON: J. Mat. Sci., 12 (1977), p. 999
- 24) M. S. J. GANI and R. MCPHERSON: J. Mat. Sci., 15 (1980), p. 1915
- 25) V. N. TROITSKII, B. M. GREBTSOV, and M. I. AIVAZOV: Soviet Powder Met. Metal Ceram. 12 (1974), p. 869
- 26) R. M. SALINGER: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 11 (1972), p. 230
- 27) I. M. MACKINNON and B. G. REUBEN: J. Electrochem. Soc., 122 (1975), p. 806
- 28) P. RONSHEIM, A. MAZZA, and A. N. CHRISTENSEN: Plasma Chem. 1(1981), 2, p. 135