

小特集 材料プロセッシングを支える熱プラズマの新展開

4. 熱プラズマによるナノ粒子の合成

渡辺隆行, 田中康規¹⁾

東京工業大学, 金沢大学¹⁾

(原稿受付日: 2006年5月15日)

大気圧で発生する熱プラズマは高温かつ高活性であり, プロセスに応じて自由にガスを選択できるという特徴がある. このような特徴を活用したナノ粒子合成プロセッシングが開発されている. 本稿では, 熱プラズマ中のナノ粒子生成機構のモデリングを, プラズマ流の熱流動解析, 原料の蒸発過程, 均一核生成や凝縮過程を含めて解説する. さらに酸化物, 窒化物, 炭化物, 金属間化合物ナノ粒子の合成に関する研究例, およびそれらの生成機構についても言及する.

Keywords:

induction thermal plasma, nanoparticle, nucleation, interaction between plasma and particle, modeling

4.1 はじめに

熱プラズマが有する高温, 高活性, さらに高速のクエンチングプロセスを活用することによって, 従来にはない形態, 結晶構造, 化学組成の材料を合成することができる. 特にナノ粒子やナノチューブ合成の研究は, 熱プラズマによる材料プロセッシングの中心となって今後も展開していくと思われる. つまり熱プラズマによるナノ粒子やナノチューブ合成プロセスは, 急冷過程においてマイクロ秒オーダーで同時に起こる核生成や凝縮, クラスタ間の凝集が重要であり, これらは熱プラズマが得意とするプロセスだからである. このようなプロセスを把握するためには, 合成プロセス全体にわたり物理モデルを導入し, 数値解析を用いて理論的にアプローチすることが非常に有効な手段となる.

本誌における熱プラズマを用いたナノ構造材料に関する文献として, 「アーク放電による炭素クラスタの合成と応用」の小特集(75巻8号, 1999), 藤井による超微粒子の解説[1], 石垣による無機材料に関する解説[2]などが参考になる. 本稿では, いままでにあまり取り上げられていなかったナノ粒子の生成機構に関して, モデリングと実験の両方の立場からの最近の研究成果をまとめる.

プラズマ中のナノ粒子生成プロセス全体をモデル化するには, 3つの物理現象, つまりプラズマの熱流動現象, 原料への伝熱現象, ナノ粒子の生成過程を正確に定式化しなければいけない. これらを1つの方程式系として定式化するには流体力学のみならず, 電磁気学, 伝熱学, 化学反応速度論など多岐にわたる物理モデルを体系化する必要がある. 以下では, 上記の3つに大別される現象について, それぞれ述べていくことにする.

4.2 プラズマの熱流動解析

熱プラズマの温度, 速度, および濃度分布を求めるには, 熱プラズマを電磁場の影響を受ける熱流体として扱い, 基礎方程式として流体力学の保存方程式を立て, それらを連立させて解く. 熱プラズマによるナノ粒子合成では, 熱プラズマの急冷過程を利用するので, 通常の局所熱平衡の仮定に基づくモデリングではなく, プラズマ中の非平衡を考慮したモデリングが必要となる. この非平衡を考慮した熱プラズマの数値解析については本小特集3章「熱プラズマにおける非平衡性」で扱っているのので, そちらを参考にさせていただきたい.

なお, 本小特集2章「熱プラズマの熱力学・輸送・放射特性」に記載されているように, 熱プラズマの解析において最も注意を払わなければならないのは, 輸送特性や熱力学物性値の取り扱いである. Maxwellの式を含めた連立方程式系はそれらの物性値を介して相互に影響を及ぼし合うが, それらはプラズマの温度や化学種の組成によって大きな変化を示す. 熱プラズマは, 特に基板やフリンジ近傍ではわずか数mmの間に数千Kもの温度変化が生じるので, 物性値をより正確に求めて計算に組み込む必要がある[3,4].

プラズマ中に供給する原料が低濃度のときは, 原料の加熱や蒸発過程による影響を無視して熱プラズマの流体方程式を解くことができる. つまり熱プラズマの数値解析とナノ粒子生成の数値解析を独立して解くことになる. しかし原料が高濃度になると, 供給した原料への熱移動や運動量移動によって, 熱プラズマの温度分布や速度分布が影響を受ける. この場合には固体粒子と熱プラズマ間の質量, 運動量, エネルギー変換などの相互作用を考慮したPSI-Cellモデルなどを用いることが必要となる. PSI-Cellモデルは

4. Nanoparticle Synthesis by Thermal Plasmas

WATANABE Takayuki and TANAKA Yasunori

corresponding author's e-mail: watanabe@chemenv.titech.ac.jp

Crowe ら[5] によって開発されたモデルを基本として、Proulx ら[6-8] によって拡張された。高周波 (RF) 熱プラズマの場合の基礎式は以下のとおりである。

連続の式：

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = S_p^C \quad (1)$$

運動量保存式：

$$\rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -\nabla p + \nabla \tau + \mathbf{J} \times \mathbf{B} + S_p^M \quad (2)$$

エネルギー保存式：

$$\rho \mathbf{u} \cdot \nabla h = \nabla \cdot \left(\frac{\lambda}{C_p} \nabla h \right) + \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} - q_r - S_p^E \quad (3)$$

成分保存式：

$$\rho \mathbf{u} \cdot \nabla Y = \nabla \cdot (\rho D \nabla Y) + S_p^C \quad (4)$$

ここで、 ρ は密度、 u は速度、 p は圧力、 τ は応力テンソル、 h はエンタルピー、 λ は熱伝導率、 C_p は定圧比熱、 q_r は放射損失、 Y は化学種の質量分率、 D は拡散係数である。式(2)と(3)には、プラズマ中に発生する誘導電流密度 \mathbf{J} 、磁束密度 \mathbf{B} 、電場 \mathbf{E} に起因するローレンツ力 ($\mathbf{J} \times \mathbf{B}$) およびジュール熱 ($\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}$) といった電磁流体特有の項が付与される。これらは Maxwell の式を解くことによって求めることができる。なお、それぞれの式の右辺最後の項がプラズマと固体粒子との相互作用による項であり、 S_p^C 、 S_p^M 、 S_p^E はそれぞれ粒子から熱プラズマへの質量、運動量、エネルギー変換量である。これらの項はプラズマと粒子との間の質量、運動量、エネルギー変化量から求めることになる。式(1)と(4)の S_p^C は1つのコントロールボリューム中の粒子からの蒸発量なので、コントロールボリューム中でのそれぞれの粒子の軌跡を求めることによって S_p^C を計算する。 S_p^M や S_p^E も同様に計算することが必要となり、次節に述べる粒子への伝熱量の計算等とともに熱プラズマの支配方程式を用いて計算を行う。まず粒子を投入しない状態でプラズマの温度・流速場を解き、得られたプラズマの温度・流速場を用いて、粒子の軌跡、および、温度と質量の変化量を求める。つぎに、求められた粒子の温度と質量の変化量から、粒子からの蒸発量、エネルギー、運動量の輸送量を求め、これらを考慮して再びプラズマの温度と流速を求める。以上を、プラズマの温度場に変化がなくなるまで繰り返して解く。

原料粒子が RF プラズマの温度分布や流線に与える影響を Fig. 1[9] に示す。左が粒子の供給がない場合、右が PTFE (フッ素樹脂テフロン) 粒子を 40 g/min 供給した場合の結果である。いずれの場合もプラズマトーチ内においてジュール熱に起因する 9,000 K 以上の高温領域が広く分布していることがわかる。注入されたナノ粒子の原料はこの領域の高エンタルピーによって蒸発する。原料粒子は中心近傍を流れるので、特にこの領域ではプラズマの温度が減少する。一方、この高温領域の周辺部分には原料粒子がほとんど通過しないので、プラズマ温度の減少はほとんどない。また、ローレンツ力によるピンチ効果によりコイル

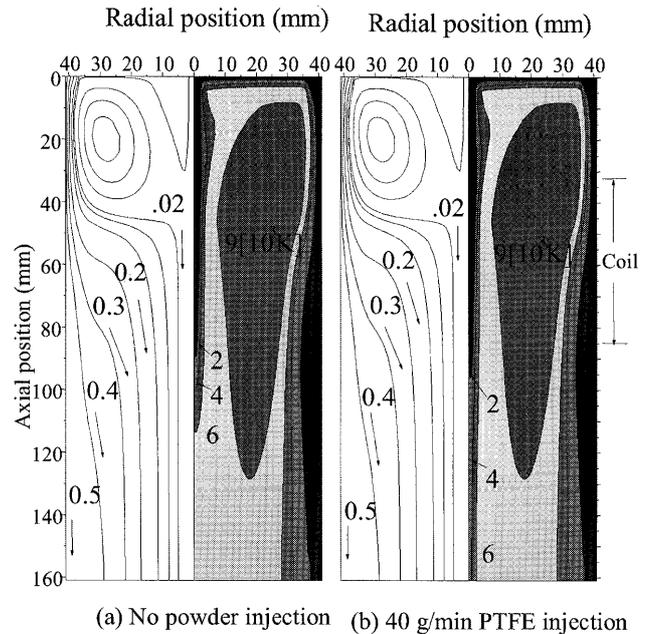


Fig. 1 PTFE 粒子供給による Ar プラズマの温度分布と流線への影響。

領域上流で再循環流が生じることも RF プラズマの特徴である。なお、プラズマの速度分布は原料粒子によって影響をあまり受けない。

4.3 プラズマ中における原料の熱伝達過程

ナノ粒子の合成プロセスでは、原料としてマイクロオーダーの粒子が熱プラズマ中に供給される場合が多い。供給された原料粒子はプラズマの高温によって溶融し、続いて蒸発する。蒸発過程で粒子の温度は沸点近傍に達するが、それでもプラズマとの温度差はおよそ 6,000 K もあり、境界層内で物性値が大きく変化する[10]。また蒸発によって粒径は小さくなり、やがて 1 μm 程度のプラズマの平均自由行程と同程度になる。この場合には、プラズマは粒子にとって連続体とは見なせなくなり始める。そのために熱伝達係数の補正が必要となる[11]。さらに Knudsen 数が 1 を大きく超過する場合には、自由分子流の立場から上記とは別にプラズマ-粒子間の伝熱量を算出するモデルを計算スキームに組み込む必要がある[12]。

また本稿では省略するが、熱プラズマ中の粒子の軌跡を計算する際にも、上記と同様の補正効果が抗力係数の算出に組み込まれる[13]。なお、プラズマ中の粒子の挙動に関するモデリングはほぼ完成しており、上記の参考文献で提案されている式を使えば、粒子の挙動を解析することができる。

4.4 ナノ粒子の生成過程

プラズマによって蒸発した原料の気体は下流に輸送され、ここでは温度が急激に減少するため、原料の飽和蒸気圧も急激に降下する。それによって原料の蒸気は過飽和に達し、均一核生成が起きる。均一核生成速度は様々な形で提案されてきたが、Girshick らによって補正された古典理論に基づく次式が用いられている[14]。

$$I = \frac{(\beta_{11})n_s^2 S}{12} \sqrt{\frac{\theta}{2\pi}} \exp\left(\theta - \frac{4\theta^3}{27(\ln S)^2}\right) \quad (5)$$

ここで n_s は相平衡時の数密度, S は過飽和度である. また θ は無次元化された表面張力であり, 次式で定義される.

$$\theta = \frac{\sigma S_1}{k_B T} \quad (6)$$

σ は表面張力, S_1 はモノマー (原料粒子) の表面積, k_B は Boltzmann 定数である. 式 (5) における β は衝突頻度関数と呼ばれ, 次式から求められる.

$$\beta_{ij} = \left(\frac{3v_1}{4\pi}\right)^{1/6} \sqrt{\frac{6k_B T}{\rho_p} \left(\frac{1}{i} + \frac{1}{j}\right)} (i^{1/3} + j^{1/3})^2 \quad (7)$$

v_1 はモノマーの体積であり, i および j には整数が入る.

核が一旦発生すると, 依然過飽和状態にある蒸気がこの核に不均一凝縮する. 不均一凝縮によるナノ粒子の成長速度は, 次式を用いて算出することができる [15].

$$\frac{d(d_p)}{dt} = \frac{4\rho_g}{d_p\rho_c} D(X_1 - X_s) \left\{ \frac{1 + Kn}{1 + 1.7Kn + 1.333Kn^2} \right\} \quad (8)$$

ここで X はモル分率であり, 添え字 g および c はそれぞれ気相および凝縮相を意味する. この式では Knudsen 数 Kn によって希薄気体効果に対する補正がなされている.

以上により, ナノ粒子の基本的な生成過程を追うことができるが, これらを多成分系に拡張し, 金属間化合物であるシリサイド (シリコン化合物) のナノ粒子に対する解析が行われている [16]. RF プラズマにモリブデン粒子とシリコン粒子を供給し, 下流でナノ粒子が生成する領域におけるモリブデンとシリコンのそれぞれの蒸気消費率と温度の軸方向分布を Fig. 2 に示す. まず先に上流域でモリブデンが均一核生成を起こし, ただちに自らの核に不均一凝縮することで, モリブデンナノ粒子が成長する. 後に下流域で過飽和に達したシリコンがモリブデンナノ粒子に不均一凝縮することでモリブデンシリサイドのナノ粒子が合成される. この合成過程において, シリコンは均一核生成を起こさない. このように核生成温度が大きく異なるモリブデンとシリコンの組み合わせは, 核生成温度が大きく異なる組み合わせの例であり, ナノ粒子の組成を制御することが難しい例である. なお, T_m は粒子の融点を示す.

モデリングの結果として得られたモリブデンシリサイドナノ粒子の粒径分布および組成を Watanabe ら [12] の実験結果と合わせて Fig. 3 に示す. ナノ粒子は 10 nm 付近に平均値を持ち, 実験結果とおおよそ一致していることがわかる. また組成に幅があり, この条件下では小さいナノ粒子ほど高いシリコン含有率を示している.

4.5 ナノ粒子の合成例

熱プラズマによるナノ粒子は CVD の範疇に入れることができるが, 2つの点で他の CVD と大きく異なる. まず, プロセスの鍵となるのは, 気相中での反応よりも凝縮相周囲の境界層内の反応であることである. プラズマの高温領

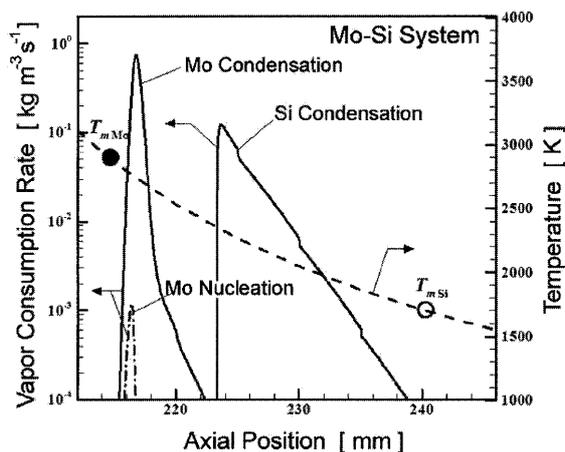


Fig. 2 モリブデンとシリコンの均一核生成, 凝縮速度および温度の軸方向分布.

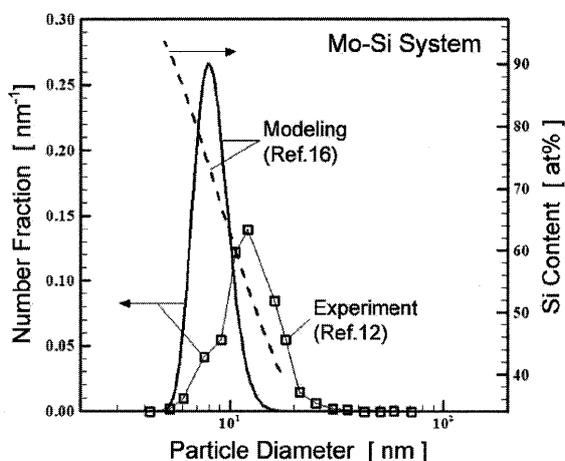


Fig. 3 モリブデンシリサイドナノ粒子の粒径分布および組成.

域で原料は原子あるいはイオンにまで分解され, 境界層での急冷過程による非平衡反応が材料の特性を決定する. さらに, 熱プラズマが高温であることから, 他の CVD よりも原料の選択の幅が大きいことも特色である. 例えば, ダイヤモンドに次ぐ硬さを持ち, ダイヤモンドよりも熱に強い立方晶窒化ホウ (硼) 素 (c-BN) が注目されているが, 既存の c-BN 合成方法では, 原料ガスとして B_2H_6 や BF_3 などの毒性, 腐食性や爆発性を有するものが用いられている. 原料として安全な固体原料を使用することができれば, プロセスの安全性や経済性を改善することができる [17]. 同様の例は Si_3N_4 ナノ粒子の合成でも見られる. SiH_4 が原料として用いられていたプロセスを, 熱プラズマを用いることによって $SiCl_4$ を原料とするプロセスへ改善することができた [18]. $SiCl_4$ は安全性と経済性の観点から非常に有利となるので, 熱プラズマをナノ粒子合成に用いる利点となる.

窒化物ナノ粒子の合成では窒素源の選択がプロセスを左右する. つまり熱プラズマに窒素を供給する方法以外にも, プラズマの尾炎部にアンモニアを吹き込む方法もある. プラズマ中で生成した窒素ラジカルは 5,000 K 程度で窒素分子に再結合するので, ナノ粒子を合成する温度領域で窒素ラジカルを直接利用することは困難である. しかし

アンモニアを供給する場合には、ナノ粒子合成プロセスに適した温度領域でもNHやNH₂が存在しているので、窒化反応を起こすことができる。

酸化物ナノ粒子を合成するために原料として酸化物を用いる場合には、蒸発直後の高温領域で原料の酸化物は金属と酸素に分解し、冷却の過程で再び酸化物を構成する。窒化物のように温度によって反応が制限されることがなく、気相中の反応は比較的単純である。

2種類以上の金属粉末を熱プラズマに供給することにより、蒸発過程を経て、その高温金属蒸気を急冷することによって、合金ナノ粒子や金属間化合物ナノ粒子を合成でき、上記の数値解析で示したようにその組成や粒径を予測することができる。特にナノ粒子の組成は、原料の金属成分の核生成温度に依存することが指摘されている[19]。核生成温度はナノ粒子の合成条件によって変わるが、多くの遷移金属の核生成温度はほぼ融点と一致する。ケイ(珪)素(シリコン)やホウ素は核生成温度が融点よりも高いので、プラズマ中で過飽和の状態になった成分が均一核生成によって凝縮相を生成したあとも、しばらくは液体の状態であると考えられる。

最近のナノ粒子の研究では金属間化合物や合金などの複合材料の合成が行われており、ナノ粒子の応用を含めて研究が進められている。1980年代前半の超微粒子に関する研究が一段落したが、最近では新たな応用分野が開発されたことや数nm～数十nmのナノ粒子が容易に大量に合成できることから、ナノ粒子は再びその合成、評価・解析技術の開発とともに大きな関心と注目を集めている。

熱プラズマによるナノ粒子合成に関する研究をさらに発展させるためには、従来の知識を活かしつつ、機能発現機構と現象解明、機能発現のための操作性・制御性、さらに多機能を付与するための研究が必須である。熱プラズマが有する高温、高活性、さらに高速のクエンチングプロセスを活用することによって、従来にはない形態、結晶構造、化学組成の材料を合成することができる。

例えば、ナノ粒子は可視光に対して透明であることに注目すると、透明導電性膜や透明磁性体膜への応用への展開は重要である。つまり、可視光の波長より小さいナノ粒子による散乱はレイリー散乱が主となり、可視光波長の1/4以下の粒径の場合に高い透明性を得ることができる。

また、導電体ナノ粒子は、その自由電子のプラズマ振動数よりも振動数の低い電磁波を反射するので、赤外線遮蔽膜として用いることができる。この場合にはナノ粒子が連続構造をとる必要がないので、光や電磁波との相互作用を有するナノ粒子の合成には大きな展開が可能である。シリサイドやホウ化物がこの目的のために合成されている[12, 19]。

従来から注目されている分野であるが、触媒への応用は今後もナノ粒子の重要な応用のひとつである。水素添加反応、光学活性体の高収率化、メタノール合成など多くの研究が1980年代に行われていた。これはナノ粒子が大きい表面積を持つので反応速度が大きいこと、粒子内に細孔がないため反応の制御ができること、気相法で合成されたナノ

粒子は不純物をほとんど含まないこと、複合成分または広汎な組成範囲の触媒を容易に合成できることが理由である。

4.6 まとめ

ナノ粒子をはじめとしたナノ材料はナノテクノロジーを支える基盤材料であり、その重要性は広く認識されており、熱プラズマに対する期待も大きい。ナノ粒子は優れた新規な特性を発現させるだけでなく、これまで知られていたバルクの特性を大幅に向上させ、新素材としての応用範囲を拡大することができる。特に粒径や形状が制御されたナノ粒子を大量に合成することが重要である。

熱プラズマを用いるナノ粒子の製造法は、一段のプロセスで、安価でかつ大量にナノ粒子を製造することができるという長所を有するが、制御性が悪いため工業的応用はそれほど広くない。今後の熱プラズマを用いるナノ粒子の合成方法が産業界に広く使われるためには、ナノ粒子の生成過程のモデリングが必要である。熱プラズマによるナノ粒子合成の数値解析にあたっては、状況に応じてナノ粒子に働く外力や凝集など粒子間の相互作用を考慮した、さらに詳細なモデルが要求される場合もあるので、定式化には十分注意を払う必要がある。

参考文献

- [1] T. Fujii, J. Plasma Fusion Res. **76**, 738 (2000) [in Japanese].
- [2] T. Ishigaki, J. Plasma Fusion Res. **77**, 1088 (2001) [in Japanese].
- [3] N. Atsuchi, M. Shigeta and T. Watanabe, Int. J. Heat Mass Transf. **49**, 1073 (2006).
- [4] T. Watanabe, N. Sugimoto and N. Atsuchi, J. High Temp. Soc. **30**, 122 (2004) [in Japanese].
- [5] C.T. Crowe *et al.*, J. Fluids Eng. **99**, 325 (1997).
- [6] M.I. Boulos, IEEE Trans. Plasma Sci. PS-6, 93 (1978).
- [7] P. Proulx *et al.*, Int. J. Heat Mass Transf. **28**, 1327 (1985).
- [8] P. Proulx *et al.*, Plasma Chem. Plasma Process. **7**, 29 (1987).
- [9] C. Wang, Y. Tanaka and T. Sakuta, IEEJ Trans. **124-PE**, 440 (2004).
- [10] T.C. Lee, Y.P. Chyou and E. Pfender, Plasma Chem. Plasma Process. **5**, 391 (1985).
- [11] X. Chen and E. Pfender, Plasma Chem. Plasma Process. **3**, 97 (1983).
- [12] T. Watanabe and H. Okumiya, Sci. Tech. Advanced Mater. **5**, 639 (2004).
- [13] E. Pfender and Y.C. Lee, Plasma Chem. Plasma Process. **5**, 211 (1985).
- [14] S.L. Girshick, C.-P. Chiu and P.H. McMurry, Aerosol Sci. Tech. **13**, 465 (1990).
- [15] S.V. Joshi, Q. Liang, J.Y. Park and J.A. Batdorf, Plasma Chem. Plasma Process. **10**, 339 (1990).
- [16] M. Shigeta and T. Watanabe, J. Material Res. **20**, 2801 (2005).
- [17] R. Sataka *et al.*, Abs. 71th Annual Meeting of Chem. Eng. Soc. Jpn. (2006) p.119 [in Japanese].
- [18] H.J. Lee, K. Eguchi and T. Yoshida, J. Am. Ceramic Soc. **73**, 3356 (1990).
- [19] T. Watanabe, A. Nezu, Y. Abe and Y. Ishii, Thin Solid Films **435**, 27 (2003).