

メタンとアルゴンの混合気体を低ガス圧のもとでプラズマ化した結果、プラズマ中で真球度の極めて高い(98.6%以上)カーボン微粒子が成長することを見出した。この微粒子のサイズは大きいもので、数ミクロンにまで達していた。また、微粒子はサイズが10ナノメートルのグラファイトオニオンを基本粒子として成長していることも明らかにした。このようなカーボン微粒子はフラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンオニオンに次ぐ新規なカーボン物質であった。さらに、この真球状カーボン粒子は溶けた状態でプラズマシースにおいて漂いながら成長していることを明らかにした。この成果は、新たな炭素材料はもとより、他の新規材料の開発に応用できるため、工学分野への貢献が期待される。

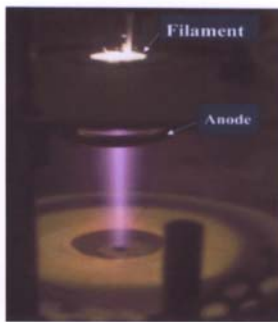
【研究概要】

● 研究の背景・目的

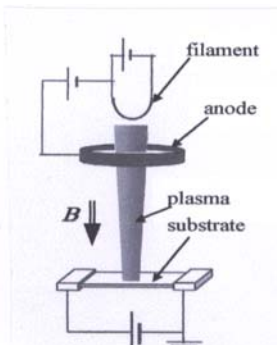
新規な炭素物質(フラーレン、ナノチューブ、オニオン)が相次いで発見され、炭素材料に関する研究が大きく広がった。特に、炭素を含むガスを原料とするプラズマ反応法による炭素材料の研究・開発は、ダイヤモンド薄膜の合成に触発されて、進展が著しい。一方、プラズマ中の微粒子形成は、これまで、材料プロセスではダストとして問題視されてきたが、近年、これを積極的に利用して新規な材料合成に繋げようとする研究が盛んになってきた。

我々は、低ガス圧柱状プラズマ法を開発し、これをメタンとアルゴンの混合気体に適用し炭素薄膜材料の創製に取り組んだ。その結果、プラズマシース内中で真球度の極めて高い(98.6%以上)ミクロンサイズのカーボン粒子が成長することを初めて見出した。本研究では、このようなミクロンサイズの球状カーボン粒子(以後、MSCPと呼ぶ)について、(1)MSCPの素性の解明、(2)MSCP合成の最適条件 (3)MSCPの成長メカニズムを明らかにすることとした。

● 実験方法



(a)



(b)

図1 球状炭素微粒子合成における柱状プラズマ (a)、と基板の配置 (b) の概略図

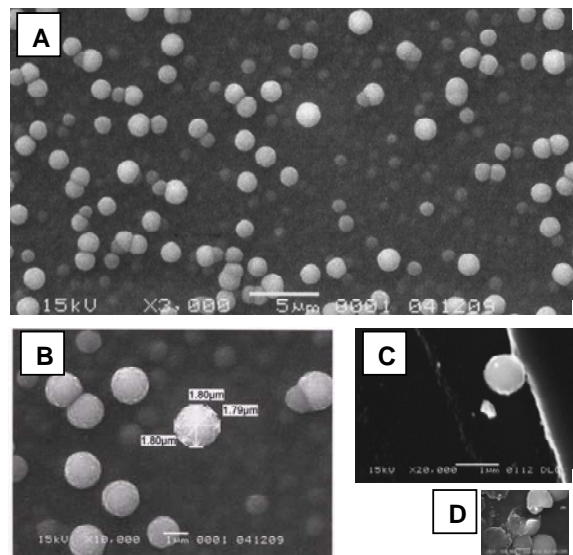


図2 A: 初めて見出した球状粒子のSEM像, B: 真球度の測定, C: ダイヤモンド針によるスクラッチで分った球状(粒子の側面SEM像)。D: 粒子内部

● 実験結果

柱状プラズマの直下に置いた高温のSi(100)ウエハ表面で見つかった球状カーボン粒子とその形状観察結果を図2に示す。SEM像(A)から、大きさが $1\sim 2\mu\text{m}$ (直径)の球状粒子が見られた。粒子の真球性について、粒子を図2(B)のように3方向から測定して検討し、98.6%以上の真球度であることが分った。ダイヤモンド針を使って、粒子を膜表面から掻き出し側面観察した結果、粒子は3次的に球状であることが分った。さらに、粒子を壊して見たところ、粒子内部は中空ではないことが分った。次に、高分解能SEM観察結果から、球状粒子表面と膜表面が、約 10nm (直径)の微粒子で覆われていることが明となった。次に、球状微粒子と膜のEDSによる組成分析から、いずれもカーボン物質であった。さらに、TEM観察から、粒子および膜の内部から約 10nm のオニオン構造が見つかった、また、電子回折像からグラファイト構造であることが分った〔1〕。

● 球状カーボン粒子の成長メカニズム

プラズマ直下に置いたSi基板表面で図2に示したようにミクロンサイズの球状カーボン粒子が観察されたことから、図3に示す粒子成長メカニズムが考えられた。プラズマが励起されると、図のように基板表面近傍にプラズマシース(通常 $1\sim 2\text{mm}$)が形成され、そこにはプラズマ電位による強い電界が生じる。このシースで次のようなメカニズムで球状カーボン粒子が成長する。

メタン/アルゴン混合ガスによる柱状プラズマでは、プラズマ励起と同時に種々のメタンラジカルが発生し、互いに反応を繰り返す。まず、約 10nm サイズの微小粒子が絶えず安定に高密度で形成される。シースでは、これらの微粒子は電子付着によって負に、あるいは、高エネルギー電子の衝撃によって正に帯電するので、互いにクーロン力で融合する。このとき、融合し大きくなった粒子は電子付着によって絶えず負に帯電するため、シース内で電気力と重力を受けながら周りの正帯電の微粒子を捕集し続けることができる。結局、電気力が勝る間、微粒子はシースで大きく成長し、ミクロンサイズにまで達することができる〔2〕。

SEM観察から見られる粒子集団の形状から、プラズマシースで成長しているミクロンサイズの球状カーボン粒子は“液滴”状態であると考えられる。さらに、シース内でミクロンサイズのカーボン粒子集団がhcb構造のクーロン結晶となっていると思われる〔3〕。

● 【まとめ】

1 球状カーボン微粒子はシース空間において負に帯電し、電気力と重力を受けながら、正に帯電したグラファイトオニオン(サイズが約 10nm)を捕集し成長する。このとき、粒子に働く重力が電気力に勝った時、あるいは、プラズマを切った時に基板上に落下する。

2 ミクロンサイズの球状カーボン微粒子合成の最適条件は: 基板温度 $T_s=1120\sim 1160\text{K}$, メタン濃度 $R=14\%\sim 20\%$, プラズマ励起ガス圧 $P=4.0\sim 6.0\times 10^{-2}\text{Pa}$.

【参考文献】

〔1〕 F. Shoji, Z. Feng, A. Kono, and T. Nagai, Appl.Phys.Letters, **89**, 171504 (2006)

〔2〕 T.Nagai, Z. Feng, A. Kono, and F.Shoji, Phys.Plasmas, **15**, 050702 (2008)

〔3〕 Z. Feng, A. Kono, T. Nagai, and F. Shoji, Appl.Phys.Letters. **90**, 221503 (2007)

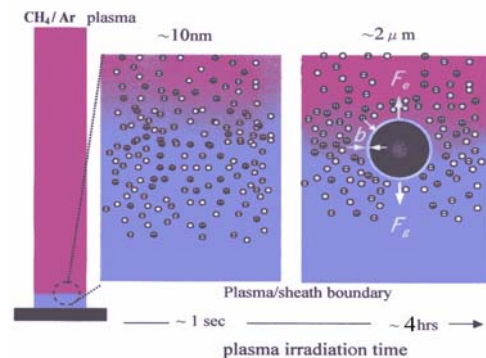


図3 MSCPの成長メカニズム