

# DC メタンプラズマ下で成長する炭素粒子の形態形成

長井 達三, 生地 文也  
九州共立大学総合研究所

## Morphology Formation of Carbon Particles under a DC Methane Plasma

Tatsuzo NAGAI and Fumiya SHOJI

### Abstract

Morphology Formation for carbon particles of nanometer-micron sizes growing in a gas phase under a DC methane plasma is investigated theoretically using the following model. Morphology of the particles is determined by competition between the collision time of the particles in the gas phase and the sintering time of the particle in the condensed phase. It is spherical if the collision time is longer than the sintering time, while non-spherical or agglomerate if shorter. The collision time and the sintering time strongly depend on particle gas temperature and particle temperature itself, respectively. A phase diagram for particle morphology is obtained from the temperature dependence of the two times. Comparing the phase diagram with our experimental result, it is concluded that the particle temperature is over 1520K in the experiment with substrate temperature 1100 K.

**Keywords:** Carbon particle, Methane plasma, Collision time, Sintering time

## 1. 序論

### 1.1 研究の目的

新しいナノスケールの物質を気相成長法で合成しようとするとき、解決すべき一つの課題はその物質の相状態と形態の制御法を見出すことである。本研究の目的は、メタンプラズマを使ったCVD法により創生されたミクロンサイズの球状炭素粒子<sup>1-3)</sup>の相状態と形態形成の機構を明らかにして、その制御法の基礎をつくることである。

### 1.2 メタンプラズマ下での炭素粒子の合成

先に我々は低圧DCメタンプラズマ下で成長したミクロンサイズの球状炭素粒子を観測した<sup>1)</sup>。これらは鉛直方向に立てた円柱状プラズマ直下の熱Si(100)基板上に作製された炭素薄膜のSEM観察によって発見された。その一例をFig. 1に示す。

この図には、多くのミクロンサイズの粒子が見える。高分解能SEM、EDS及び高分解能TEMによる観察から、これらの粒子は約10nmのグラファイトオニオンからなることが確認された<sup>2)</sup>。グラファイトオニオンは殻構造をもち、高い機械的安定性(オニオン様構造)をもつことが報告されている<sup>3)</sup>。

我々はこの球状炭素粒子の成長について、次の様なモデルを提出した<sup>3)</sup>。すなわち、負に帯電した球状炭素粒子はプラズマと基板間のシース領

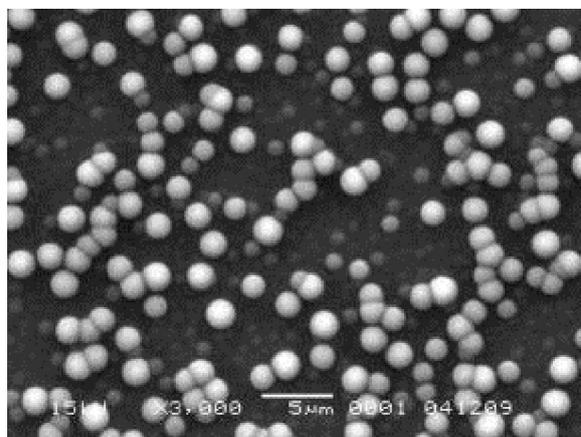


Fig. 1 Si(100)基板表面のSEM顕微鏡写真  
メタン成分比14% (容積比  $\text{CH}_4/(\text{Ar}+\text{CH}_4)$ )。基板温度を1100Kに保ち、プラズマ照射を2時間行った。  
バーは5  $\mu\text{m}$ 、プラズマ励起圧は  $4 \times 10^{-2}$  [Pa]<sup>2)</sup>。

域において、上向きに電気力を下向きに重力を受けるが、この2力が丁度釣り合うために、安定してグラファイトオニオンを捕集しながら成長する、という理論モデルである<sup>3)</sup>。このモデルによると、球状炭素粒子の直径は、時間の1乗で増大し、捕集するグラファイトオニオンの減少と共に飽和の傾向を示す。

上述のモデルにおいて、我々はグラファイトオニオンとミクロンサイズの炭素粒子形成の出発点となる初期炭素微粒子 (precursor) の存在を

前提にした。これについては、Watanabe 等によって、RF シラン ( $\text{SiH}_4$ ) プラズマ中の Si 微粒子成長の実験的研究がなされている<sup>4)</sup>。この研究によると、Si 微粒子は プラズマシース領域でその核ができ、初期成長期に直径 10nm 程度の初期微粒子が形成され、急速成長期を経て直径約 100nm まで成長する。我々の炭素粒子の場合も、直径 100nm 近傍までは、Si 微粒子と同様に初期微粒子形成がなされるものと仮定した。

更に、Watanabe 等は Si 微粒子への電子付着を定量的に明らかにした。それは微粒子成長と共に急速に進み、粒子密度とイオン密度比が 0.01 の場合、直径約 100nm で微粒子 1 個当たりの電子付着数は 100 個程度に達し、その後はほぼ一定となる。

本研究の直接的動機は、我々の実験で得られた SEM 写真が示す炭素粒子の多様な形態にある。Fig. 1 にその一端を見ることができる。高い真球度の球状粒子、焼結進行中らしき粒子、数珠状につながった球状粒子、ある種の規則性で配置された球状粒子、・・・、などが見られる。このような炭素粒子或いは炭素粒子系の形態形成を明らかにしたいというのがこの研究の出発点である。

### 1.3 ナノ粒子の焼結

気相成長におけるナノ粒子の形態形成は、初期微粒子が衝突して、合体し多様な形態に成長する過程(以下、焼結過程と呼ぶ)として捉えられる。衝突過程と焼結過程の相対的割合が最終的な形態を決めるものと考えられる。

Friedlander と Wu は 2 粒子の焼結を、非球状粒子が原子の固体中拡散によって球状に近付いて行く過程、として記述し焼結時間を導出した<sup>6)</sup>。そこでは、合体粒子の表面張力が形態形成の駆動力であると仮定された。

Zachariah と Carrier は Si ナノ粒子の焼結を分子動力学シミュレーション(Molecular dynamics simulation)によって研究した。そこでは、シミュレーションの結果が、液滴に対する粘性流機構モデル、及び固体に対する固体拡散機構モデルと比較された<sup>7,8)</sup>。

Sander 等はナノ粒子の焼結を確率論的粒子モデル(Stochastic particle model)を使って研究した。そこでは、このモデルにより、 $\text{SiO}_2$  について、各種の分布に加えて TEM スタイル像も計算され、その結果が実験結果と比較された<sup>9)</sup>。

## 2. メタンプラズマ下における炭素粒子の形態形成

前節で紹介した、プラズマ下での粒子成長に関する実験及び理論<sup>1-4)</sup>を基礎にして、DC メタンプラズマのシース領域における炭素粒子の形態形成のモデルを考える。気相状態にある、正負の荷電をもつ直径約 10nm( $d \approx 10\text{nm}$ )のグラファイトオニオンが結合して直径数 10nm~約 100nm の炭素粒子が形成され、それらが接触衝突によって、より大きな粒子を形成していくものとする。炭素粒子の周囲に多数存在する電子は、急速な付着によって粒子を負に帯電させる。直径にある閾値  $d_0$  ( $d \approx 10\text{nm}$ )が存在して、直径  $d$  が  $d_0$  より大きくなると、中性粒子と負帯電粒子が増え始め、それ等が主要な粒子になるものと考えられる<sup>4)</sup>。そうすると、直径が  $d_0$  より大きくなった粒子のそれ以降の成長過程は粒子間衝突(中性粒子間及び中性粒子と負帯電粒子間)の頻度によって次の様に分類することができる。Fig. 2 に模式図を示す(文献 9 の Fig. 1 を参考にした)。

### (a) 無衝突の場合 :

直径数 10nm~約 100nm の炭素粒子の粒子密度が希薄で粒子同士の衝突が無視できる場合は、一個の粒子は単独で、中性か正のグラファイトオニオンを捕集しながら成長する。前論文で我々は、この場合における粒子半径の時間依存性を与える式を導出した。

### (b) 弱衝突の場合 :

粒子密度が増加して粒子同士の衝突が無視できなくなる場合は、衝突後の粒子同士の焼結により球状粒子が生成される。

### (c) 強衝突の場合 :

粒子密度が更に増加して衝突が頻繁に起きる場合は、焼結が完了する前に新たな衝突が起こり非球状粒子が生成される。

Fig. 2 に示すように、粒子の成長段階は、(0)プロローグ、(1)衝突期、(2)焼結期、(3)安定成長期、に分けることができる。

### (0) プロローグ Prologue

プラズマシース領域(プラズマ端近傍、プレシース及びシースを含む)において、メタンから解離した炭素原子から、核形成を経て直径約 10nm のグラファイトオニオンが成長する。グラファイトオニオンは各種電荷(中性、正、負)をもち、炭素粒子の基本構成要素になる<sup>1-3)</sup>。前節で述べたように、これらの基本構成要素が衝突結合して初期炭素微粒子(precursor)が成長する。

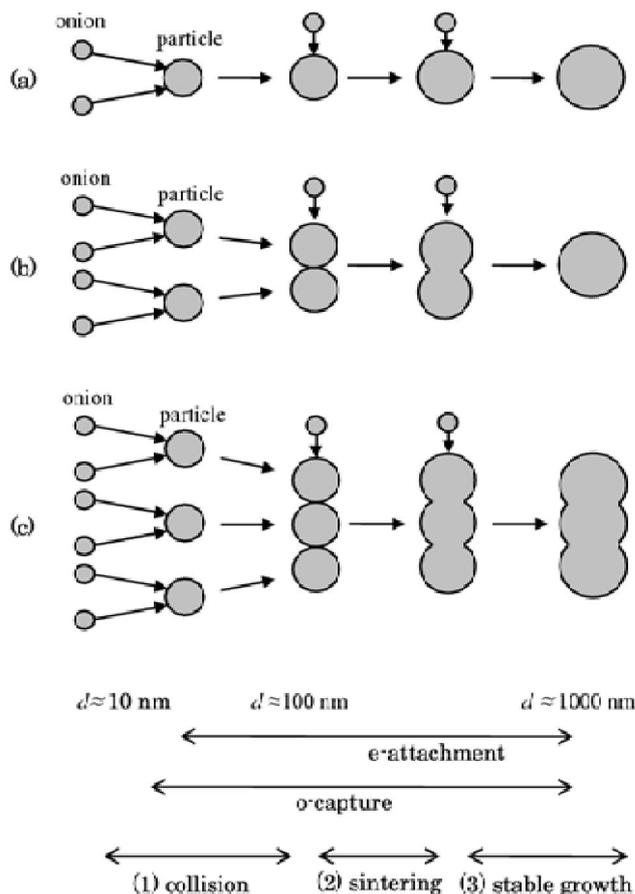


Fig. 2 炭素粒子の成長過程を示す模式図

- (a) 無衝突の場合 (b) 弱衝突の場合 (c) 強衝突の場合  
(1) 衝突期 (2) 焼結期 (3) 安定成長期 ( $d$  炭素粒子直径)

e-attachment 炭素粒子への電子付着

o-capture 炭素粒子のオニオン捕集

### (1) 衝突期 Collision stage

この段階の初期では、初期炭素微粒子 (precursor) が互いに接触衝突して結合し小粒子をつくる。更に小粒子同士が接触衝突して結合しより大きな粒子をつくる。

これらの粒子は成長とともに、主として、中性か負の荷電を持つようになる。なぜなら、粒子の表面積は半径の2乗で増大し、電子付着が急速に進むため、正電荷をもつ粒子は中性に、中性粒子は負電荷をもつようになるからである。この負帯電化は、粒子の成長と共に進み、負帯電粒子が増大するのに対し中性粒子は減少する。

粒子同士の衝突頻度を特徴付ける量は衝突時間  $\tau_{col}$  である。これは、一粒子が他の粒子と衝突するとき、一つの衝突から次の衝突までの平均時間として定義される。

### (2) 焼結期 Sintering stage

接触衝突して結合した粒子は、結合粒子の間で焼結過程が進み、互いに融合して表面積を小さくするように球状になろうとする。この焼結過程を特徴付ける量は焼結時間  $\tau_{sin}$  である。これは二つの球状粒子からなる結合粒子が一つの大きな球になるまでの平均時間として定義される。

2つの過程を特徴付ける時間、 $\tau_{col}$  と  $\tau_{sin}$ 、の長さの違いが粒子の形状を左右する。最終的な粒子の形状は  $\tau_{col} \gg \tau_{sin}$  なら球状、 $\tau_{col} \ll \tau_{sin}$  なら非球状か集塊状となる。

### (3) 安定成長期 Stable growth stage

粒子直径が十分大きくなり、粒子周囲からの急速な電子付着により安定した負電荷をもつ粒子になる。ほとんどの粒子が負電荷をもつので粒子同士の衝突は起こらず、正電荷をもつグラファイトオニオンを捕集して更に大きくなる。

粒子の形は、焼結時間  $\tau_{sin}$  が十分短ければ前期 (衝突期) までに形成された形を保ち、十分長ければ焼結過程が進行する。

前論文<sup>3)</sup>では、Fig. 2(a) 無衝突衝の場合、すなわち、衝突時間に比べて焼結時間が十分短い場合について、球状炭素粒子の成長を調べたことになる。

## 4. 炭素粒子の衝突時間と焼結時間

衝突期における炭素粒子は中性か負帯電状態にある。粒子同士の接触衝突は中性粒子と中性粒子または中性粒子と負帯電粒子間で起こるので、これは剛体球同士の衝突と見なすことができ、粒子同士の衝突時間は次式<sup>10)</sup>で与えられる。

$$\tau_{col} = \frac{1}{4\sqrt{2}n_p\pi r_p^2 \langle v_p \rangle} \quad (4.1)$$

ここで、 $n_p$  及び  $r_p$  はそれぞれ炭素粒子の密度及び半径、そして  $\langle v_p \rangle$  は粒子の平均速度である。粒子気体の温度を  $T$ 、粒子の質量を  $m_p$ 、ボルツマン定数を  $k_B$  とすると、粒子の平均速度は  $\langle v_p \rangle = \sqrt{8k_B T / (\pi m_p)}$  と表される。

炭素粒子同士の焼結は、炭素原子の凝縮相における拡散機構により進むものとする、焼結時間は次式で与えられる<sup>6)</sup>：

$$\tau_{sin} = \frac{3k_B T_p N}{64\pi\sigma D(T_p)} \quad (4.2)$$

ここで、 $T_p$  は炭素粒子の温度、 $N$  は炭素粒子中の炭素原子数、 $\sigma$  はグラファイトの表面張力、 $D(T_p)$  は炭素原子の自己拡散係数である。炭素粒子の内部温度  $T_p$  は粒子気体の温度  $T$  と一般には異なる。

この炭素原子の自己拡散係数は、炭素原子の活性化エネルギーに相当する温度を  $T_a$  とすると、 $D(T_p) = D_0 \exp(-T_a / T_p)$  と表わされる。ここで、 $D_0$  は炭素原子の自己拡散係数の定数因子である。

### 5. 炭素粒子の形態に関する相図

球状炭素粒子が成長するためには、焼結時間  $\tau_{sin}(T_p)$  が衝突時間  $\tau_{col}$  より短いことが必要である。即ち、式(4.1)と式(4.2)を使って、球状炭素粒子が形成される条件は次の不等式によって与えられる。

$$\tau_{sin}(T_p) < \tau_{col}(T):$$

$$\frac{T_p}{T_0} \exp\left[-\alpha\left(1 - \frac{T_0}{T_p}\right)\right] < \beta \sqrt{\frac{T_0}{T}} \quad (4.3)$$

ただし、 $T_0$  は基準にとる温度で  $T < T_0 < T_a$  の範囲にあり、これを使って無次元量  $\alpha$  及び  $\beta$  を、それぞれ、 $\alpha \equiv T_a / T_0$  及び  $\beta \equiv \tau_{col}(T_0) / \tau_{sin}(T_0)$  と定義する。

#### 一般的な相図

式(4.3)が表す球状粒子領域の全体を見るために、この式をパラメタに依存しない形に書き換える。基準温度  $T_0$  を  $T_a$  にとると  $\alpha = 1$ 、 $\beta = \tau_{col}(T_a) / \tau_{sin}(T_a)$  となる。無次元変数  $x \equiv T_p / T_a$  及び  $y \equiv T / (T_a \beta^2)$  を導入すると、式(4.3)は次の様になる。

$$y < \frac{1}{x^2} \exp[2(1 - 1/x)] \quad (4.4)$$

Fig. 3 に式(4.4)が表す炭素粒子の形態に関する相図を示す。灰色領域が球状炭素粒子が成長する温度領域で、他の領域が非球状及び集塊状粒子が成長する領域である。

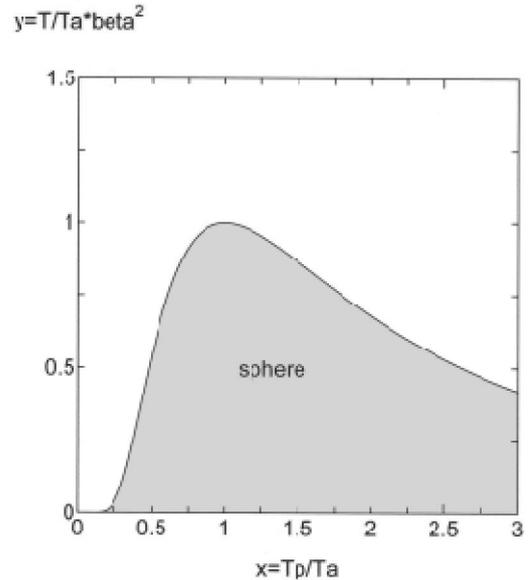


Fig. 3 無次元量による炭素粒子の相図

横軸は粒子温度  $T_p$  を活性化エネルギーに相当する温度  $T_a$  で割った無次元量、縦軸は粒子気体温度  $T$  を  $T_a$  で割った無次元量。灰色領域が球状炭素粒子が成長する領域 (式(4.4)参照)。

Fig. 3 において、球状粒子領域は  $x=1$  で最大値  $y=1$  をとり、 $x$  が小さい領域では指数関数  $e^{-2/x}$  で減少し、 $x$  が大きい領域ではべき関数  $x^{-2}$  で減少する。従って、高い粒子温度が球状粒子を生成するのに効果的である、ということがわかる。

### 6. 本実験条件下における相図と粒子温度

我々の実験におけるパラメタを式(4.3)に代入して炭素粒子の相図を求める。更に、その相図と実験で得られた粒子の形状から粒子温度を評価する。

先ず式(4.3)を次のように書き換える。

$$\frac{T}{T_0} < \beta^2 \left(\frac{T_0}{T_p}\right)^2 \exp\left[2\alpha\left(1 - \frac{T_0}{T_p}\right)\right] \quad (4.5)$$

基準温度は  $T_0 = 3000$  [K] とする。これは、我々の実験における粒子温度  $T$  (基板温度で近似する)、約1000 [K] より高く、自己拡散係数の活性化エネルギーに対応する温度 (いくつかの金属に対する測定値)、数10000 [K] より低い値を採用した。

#### (6a) 衝突時間 $\tau_{col}(T_0)$ の値

第2節で述べたように、粒子の直径が閾値  $d_0 \approx 100$  [nm] を越える辺りから、粒子の帯電状態が安

定して、系統的な形態形成が始まるものと考えられる。従って、特徴的な衝突時間  $\tau_{col}(T_0)$  として、この閾値  $d_0$  をもつ粒子気体の衝突時間を求めることにする。半径  $r_p = d_0/2 = 50.0$  [nm] のグラフアイトからなる炭素粒子の質量は  $m_p = 9.42 \times 10^{-18}$  [kg] であるから、この粒子の平均速度は  $\langle v_p \rangle(T_0) = 1.12 \times 10^{-2}$  [m/s] と求まる。この値と実験結果から得た粒子密度  $n_p = 3.0 \times 10^{14}$  [1/m<sup>3</sup>] を式(4.1)に代入して、衝突時間は次の様に求まる。

$$\tau_{col}(T_0) = 6.71 \text{ [s]} \quad (4.6)$$

上述の粒子密度の値はFig. 1のSEM写真から求めた。そのとき、この写真の粒子は、厚さ0.50[mm]のシース領域で成長した粒子がプラズマの切断により一斉に落下して基板の上に分布したものである、と解釈した。加えて、直径が  $d_0 \approx 100$  [nm] からこの写真の大きさ  $d \approx 1600$  [nm] まで成長する間に、強衝突はなかったものと仮定した。この粒子密度の値は、前論文<sup>3)</sup>で使用したオニオン密度  $n_{o,ter} = 1.0 \times 10^{14}$  [1/m<sup>3</sup>] と同じオーダーであり、そしてプラズマ中の電子密度より2桁小さい。この結果は我々の粒子成長モデルにおいて妥当であるといえることができる。

#### (6b) 焼結時間 $\tau_{sin}(T_0)$ の値

炭素粒子同士の焼結時間  $\tau_{sin}(T_0)$  は式(4.2)で与えられる。その式の炭素原子数  $N$  は、粒子質量  $m_p$  を炭素原子質量で割って  $N = 4.73 \times 10^8$  と求まる。表面張力  $\sigma$  と自己拡散係数に含まれる、 $D_0$  と  $T_a$  は、グラフアイトについての適当なデータが無いので、周期表で炭素と同族の、前者については鉛の値  $\sigma = 0.442$  [N/m] を、後者については固体ゲルマニウムの値  $D_0 = 1.08 \times 10^{-3}$  [m<sup>2</sup>/s]、 $T_a = 3.69 \times 10^4$  [K] を使うことにする。

そうすると、自己拡散係数は  $D(T_0) = 4.87 \times 10^{-9}$  [m<sup>2</sup>/s] となり、粒子の焼結時間は次のように求まる。

$$\tau_{sin}(T_0) = 1.36 \times 10^{-4} \text{ [s]} \quad (4.7)$$

#### (6c) 炭素粒子の相図

式(4.6)と(4.7)及び  $T_a = 3.69 \times 10^4$  [K] から、式(4.5)に含まれる2つの無次元定数が次の様に求まる。

$$\alpha = 1.23 \times 10, \beta = 4.95 \times 10^4 \quad (4.8)$$

これらを式(4.5)を使って、我々の実験における温度領域で相図を描くとFig. 4のようになる。これはFig. 3の原点近傍の拡大図に相当する。灰色領域が球状炭素粒子が成長する領域、他の領域が非球状及び集塊状粒子が成長する領域である。斜めの破線は粒子気体温度と粒子本体の温度が等しくなる直線  $T = T_p$  を表す。

この直線と球状粒子領域の境界との交点は  $T = 0.510T_0 = 1530$  [K] である。

Fig. 1に示す我々の実験では基板温度は1100[K]であった。粒子気体の温度  $T$  が基板温度に等しいとすると、我々が観測した球状粒子は  $T = 0.367T_0$  線上の灰色領域にあったと考えられる。すなわち、この粒子は成長段階 (Fig. 2の焼結段階から安定成長段階) において、1520[K] 以上であったと評価できる。

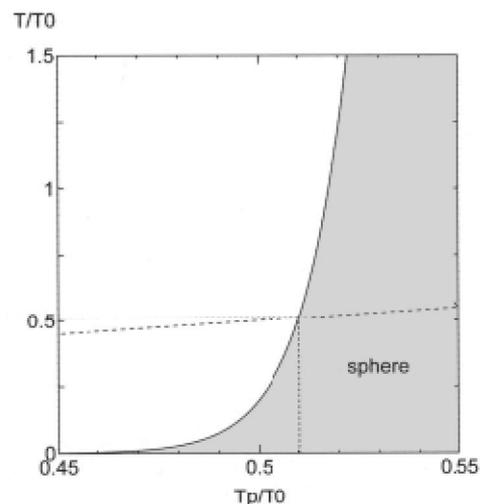


Fig. 4 本実験条件下での炭素粒子の相図  
横軸は粒子温度  $T_p$ 、縦軸は粒子気体温度  $T$ 、基準温度は  $T_0 = 3000$  [K]。灰色領域:球状粒子、その他の領域:非球状粒子・集塊。

## 7. 議論

### (1) 粒子温度が1520[K]以上という結果について

我々はDCメタンプラズマ下で成長する炭素粒子の形態に関する相図から、我々の実験で得られた球状粒子 (直径数  $\mu$  m) は、その成長段階 (直径約100nm) において1520[K]以上の高温であった、と推測した。

この結果は、我々が得た多くのSEM写真が示す様々な粒子の形態から見て自然である。すなわち、SEM写真には、高真球度の球状粒子、焼結進行中らしき粒子、数珠状につながった球状粒子、・・・、集塊、などが見られる。このような形態から判断すると、成長段階では相当の高温であったと考えられる。

Siナノ粒子の焼結について行われた、分子動力学シミュレーション<sup>8)</sup>では、2粒子が衝突して焼結が始まる初期に粒子温度が上昇した。<sup>8)</sup>これは我々の結果を支持している。

更に、エアロゾル形成の研究において、ナノ粒子の融点はサイズが減少すれば下がり、粒子は液體的 (liquid-like) になると報告された。<sup>12-14)</sup> この報告も我々の結果と合致している。

### (2) グラファイトの表面張力と自己拡散係数

粒子の衝突時間  $\tau_{col}$  と焼結時間  $\tau_{sin}$  に含まれる表面張力  $\sigma$  と自己拡散係数  $D$  の値は、グラファイトではなく、グラファイトと同族の元素のもので代用した。

表面張力  $\sigma$  は鉛の値  $\sigma = 0.442$  [N/m] (液体鉛と気体水素との界面(温度623[K]))を採用した。自己拡散係数に含まれる、 $D_0$  と  $T_a$  は固体ゲルマニウムの値  $D_0 = 1.08 \times 10^{-3}$  [m<sup>2</sup>/s]、 $T_a = 3.69 \times 10^4$  [K]を採用した。この  $T_a$  に相当する活性化エネルギーは3.18[eV]になるが、これは炭素原子同士の結合エネルギー3.69[eV/bond]より少し小さい。これらのパラメータは、将来、グラファイトについて測定されることを期待したい。

### (3) 粒子温度上昇の起源

本研究で得られた高い粒子温度は何に由来するのか、すなわち、その起源については、これからの問題として残された。上述のSiナノ粒子の焼結に関する研究<sup>8)</sup>では、粒子温度の上昇は焼結の進行によるSi原子のダングリングボンドの消滅によるものと仮定された。本研究における炭素粒子の温度の上昇も、炭素原子のダングリングボンドの消滅に起源をもつという考えは一つの有力な候補である。この考えを進めるには、実験で得られた球状粒子内部の原子構造を実験的に明らかにする必要がある。

### 参考文献

- 1) F. Shoji, Z. Feng, A. Kono, and T. Nagai, Appl. Phys. Lett. **89**, 171504(2006).
- 2) Z. Feng, A. Kono, T. Nagai, and F. Shoji, Appl. Phys.

Let. **90**, 221503(2007).

- 3) T. Nagai, Z. Feng, A. Kono, and F. Shoji, Phys. Plasmas **15**, 050702(2008).
- 4) Review: Y. Watanabe, J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, R329 (2006).
- 5) F. Banhart, T. Füller, Ph. Redlich, and P. M. Ajayan, Chem. Phys. Lett. **269**, 349(1997).
- 6) S. K. Friedlander and M. K. Wu, Phys. Rev. **B49**, 3622 (1994).
- 7) M. R. Zachariah, M. J. Carrier, and E. Blaisten-Barojas, J. Phys. Chem. **100**, pp. 14856 (1996).
- 8) M. R. Zachariah and M. J. Carrier, J. Aerosol Sci. **30**, No. 9, 1139 (1999).
- 9) M. Sander, R. H. West, M. S. Celnik, and M. Kraft, Aerosol Sci. Tech. **43**, 978 (2009).
- 10) M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (John Wiley and Sons, New Jersey, 2005).
- 11) *Chronological Scientific Tables 2010* ed. by National Astronomical Observatory of Japan (in Japanese, Maruzen Co. Ltd., 2009).
- 12) S. N. Rogak, Aerosol Sci. Tech. **26**, 127 (1997).
- 13) S. Tsantilis and S. E. Pratsinis, AIChE **46**, 407 (2000).
- 14) S. Tsantilis, H. Briesen, and S. E. Pratsinis, Aerosol Sci. Tech. **34**, 237 (2001).

(原稿受付 2013 年 1 月 21 日)