

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年3月31日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2012

課題番号：21340167

研究課題名（和文）超精密低エネルギー電子プラズマ制御による低次クラスター分子集合体の形成

研究課題名（英文）Formation of lower order cluster molecules by a precise control of low energy electron plasma

研究代表者

飯塚 哲（IIZUKA SATORU）

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：20151227

研究成果の概要（和文）：

低電子エネルギープラズマの精密制御のため、ガス流型プラズマ生成装置を新たに開発し、プラズマ中で連鎖的に起こる低次クラスターの形成過程やその生成機構を詳細に測定した。酸化チタンなどの金属酸化クラスター同士の反応を通じたナノ粒子やナノロッド形成機構を明らかにした。メタンの分解による重合反応の初期課程を明らかにし、重合反応を阻害する酸素や水蒸気の役割を明らかにした。低分子からナノ粒子形成への生成機構が解明された。

研究成果の概要（英文）：

For a precise control of low electron energy plasma, gas stream-type plasma was newly developed, and the formation process of low order clusters, which proceeded continuously in plasma, was measured in detail. Formation mechanism of nanoparticles and nanorods through the reaction among the metal oxide clusters were clarified. Moreover, the initial process of the carbon polymerization reaction was investigated. The role of the oxygen, which disturbed polymerization reaction, was also clarified. Formation mechanism of nanoparticles through low order cluster molecules was elucidated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	6,700,000	2,010,000	8,710,000
2010年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2011年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2012年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
総計	12,700,000	3,810,000	16,510,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：プラズマ科学・プラズマ科学

キーワード：プラズマ応用

1. 研究開始当初の背景

近年、プラズマを用いたナノテクノロジー分野が飛躍的な発展を遂げている。ボトムアッププロセスによる微細ナノ構造の形成には、用いる材料の物質固有の原子分子同士の自発的な反応に依存するところが大きく、その能動的制御のためにはプラズマを用いた

最適な反応場の構築が必要とされている。

種々の原子分子イオンを含む極めて複雑なプラズマ放電系において、結晶のように極めて規則的な構造が秩序を保ちながら創製されていくプロセスは、まさに自発的なプロセスが介在していると言わざるを得ない。物質創生のその場の情報を調べるために、これ

まで発光分光法などにより発生ラジカルやイオン種の測定がなされてきた。また、原子分子反応に着目した素過程の観測やクラスター計測が行われてきた。しかし、ナノ構造に関連したクラスターの観測は例が少ない。

申請者のグループは、最近マグネシウムの Ar/O₂ スパッタリング法により、球状の空洞を内部にもつ球状 MgO 単結晶ナノ微粒子の形成を世界で初めて発見した。球状微粒子の粒径の成長に伴い、内部の中空部も容積が拡大していることが分かり、これらの微粒子の成長が単に表面反応ではなく、バルクの原子分子配列の改編を伴う複雑なプロセスで形成されていることが分かった。

これらのナノ構造が発生・成長するためには必ずその開始点があり、原子分子の反応がどのような場所で最初に起こり、それが複雑な環境の下で整然としたナノ構造としてどのように成長発展していくかについては不明な点が多すぎる。最初に起こる構造形成の出発点を解明していくことは、どのようなナノ構造を成長させていくかということとも密接に関係し、将来の精細ナノテクノロジーの開拓に極めて重要な意義をもつ研究と考えられる。以上のように、これまでの研究成果と発想に基づき、ナノサイエンス分野の発展の端緒となるような研究領域を新たに開拓すべく本研究に着手しようと考えた。

2. 研究の目的

本研究では、原子・分子反応によって生成される高分子、更にはクラスターやナノ微粒子形成のプロセスを、金属酸化物や炭素系生成物を通して解明する。プラズマ中のラジカルやイオンの密度や種類を決定する上で極めて重要な低電子エネルギープラズマに着目し、低電子エネルギープラズマ生成を時間空間的に精細に制御することにより反応を単純化し、プラズマ中で連鎖的に起こる低次クラスターの形成過程やその生成機構を詳細に解明する。また、連続的に進行していくナノ構造の成長や形成制御のための基礎過程の解明と、その能動的制御のための基盤技術を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

クラスターの発生やその反応プロセスを時系列的に調べるために、ガスの流れ場を新たに開発した。反応を制御するために、実験はガス流のある細長いガラス管(直径 10 mm 以下)の中で行う。ここでは2つの方法により低次クラスター化の初期段階プロセスを解明した。

(1) 酸化チタンナノ構造形成プロセス

チタン Ti と酸素 O₂ が反応し二酸化チタン分子 TiO₂ を形成し、それらの分子同士の反応により TiO₂ クラスター n(TiO₂)、さらには

TiO₂ ナノ構造の形成に至る過程を解明する。Ti 原子を供給するために Ti ロッド電極を用いたプラズマ生成部をアルゴン Ar と酸素の混合ガスの流れる細管内に設置した。細管ガス流の出口にクラスター捕集用のシリコン Si 基板を設置し、プラズマ内で発生した n(TiO₂) 生成物などを回収する。実験の条件としては、ガス流速、ガス圧力、放電電力、放電波形、基板温度などであり、様々な条件により回収したナノ生成物を走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM) で解析した。ナノ粒子や基板表面堆積物の結晶性はラマン分光法を用いた。

(2) メタンの重合反応プロセス

メタン CH₄ をプラズマで分解し、生成された CH₃ や CH₂ ラジカルは互いに反応し、エタン C₂H₆、エチレン C₂H₄、アセチレン C₂H₂ などを形成し、さらに重合反応・クラスター同士の反応を通して、ダイヤモンドやカーボンナノチューブなどの炭素化合物を形成する。一方、この反応系に酸素が入ると重合反応が阻害され、メタノール CH₃OH、一酸化炭素 CO などが生成される。酸素による重合反応制御を調べるために、メタンと O₂ または水蒸気 H₂O の混合ガスを用いた。これらの混合ガスは細管内に導入され、放電部を通過することにより分解・合成反応を通して低次炭素化合物を形成する。生成されたガスはフーリエ変換赤外分光器 (FTIR) で成分を分析した。実験の条件としては、ガス流速、ガス圧力、放電電力、放電周波数などであり、様々な条件における生成物を分析した。

4. 研究成果

(1) 酸化チタンナノ構造形成プロセス

Ar/O₂ プラズマによるチタンの反応性スパッタリング法により、クラスター化に伴うナノ粒子の形成に着目し、実験条件に対する生成物の評価を行った。

① Ar/O₂ 混合比依存性

全ての酸素混合割合において球形微粒子とナノロッド膜の混成膜が得られた(図 1)。混成膜は、平均 16 nm から 10 nm の直径を持つナノロッド膜の上に平均 32 nm から 14 nm の直径を持つ球形ナノ微粒子が乗った構造であった。注目しているナノ構造体である球形ナノ微粒子とナノロッドの形成が確認された。ナノロッドのサイズは図 2 に示すように長さ 30~40 nm 程度であった。ロッド同士の間隔は狭く、均一に分布し、垂直に成長していることが確認できた。酸素の割合の増加に伴い、球形微粒子、ナノロッドの直径が両方ともに減少していく傾向が見られた。実験により、混合ガス比の制御によりナノ構造体生成の制御ができることが分かった。

結晶性を評価するために、それぞれのサンプルにおけるラマンスペクトルの測定結果

を図3に示す. 注目すべきピークは 396 cm^{-1} 付近で, TiO_2 のアナターゼ相に対応する. アナターゼ結晶のピークスペクトル強度がルチル相ピーク (445 cm^{-1}) と比較して強く, エネルギー分散型 X 線分析 EDX による組成が Ti, O であることから, 堆積で得られた薄膜は TiO_2 を主体とする構造である. この結果より, 酸素分圧を変更しても, ルチル相のピークはほとんど観測されず, 酸素割合が 60~80% のときアナターゼ結晶が最も良好な結晶性をもつことが分かった.

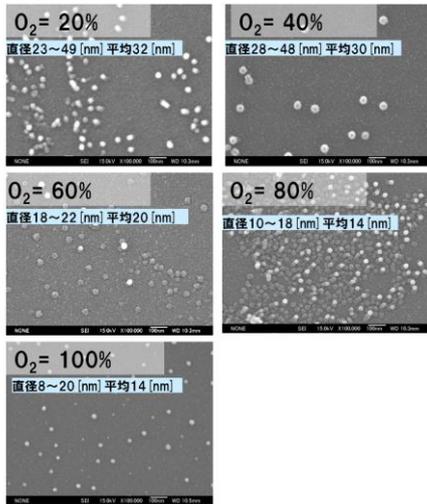


図1 酸素混合比によるナノ構造形成

②全圧力依存性

各圧力において異なる薄膜形態が得られた. 全圧力 0.3 Torr のときには $15\sim 20\text{ nm}$ の直径をもつ球形微粒子膜, 0.5 Torr においては 20 nm 前後の球形微粒子と 10 nm 前後の直径のナノロッドの混成膜, 0.7 Torr においては 15 nm 前後の球形微粒子と 10 nm 以下の直径のナノロッド膜の混成膜, 0.9 Torr においては 10 nm 以下の直径をもつナノロッド膜のみの構成となった. 以上により, 全圧力の制御によりナノ構造体生成の制御ができることが分かった.



図2 ナノロッド膜の形成

③堆積時間依存性

堆積時間を延長した場合, 図4に示すように球形微粒子と縦に伸ばした球形微粒子, ナ

ノロッド膜の混成膜が得られた. 加えて, 球形微粒子の密度, 直径も増加したことも明らかになった.

実験により, 堆積時間の制御によりナノ構造体の形態の制御ができることがわかった. 時間を延長することで, 球形微粒子の上にも Ti, O ラジカルが堆積し, 成長したと考えられる.

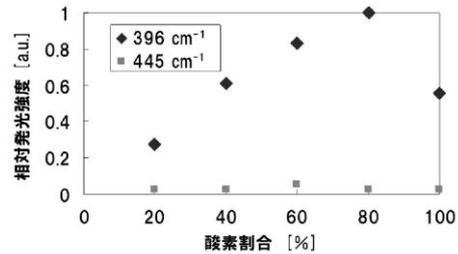


図3 アナターゼ(396 cm^{-1})とルチル(445 cm^{-1}) の酸素濃度依存性

④総流量依存性

総流量を増加した場合, 他の実験と同様に, 球形微粒子とナノロッド膜の混成膜が得られた. 加えて, 球形微粒子の直径が増加したことも明らかになった.

総流量の制御によりナノ構造体の形態の制御ができることが分かった. 総ガス流量を増加することで, 微粒子がガス流導入管側面に付着しにくくなり, ガス流中の微粒子密度が増加していくことが考えられる.

それぞれの流量において得られたサンプルについてラマンスペクトルの測定を行った. 流量を変化させても結晶性についてはあまり変化しないという結果が得られた. また, ルチル相に対応する 445 cm^{-1} におけるスペク

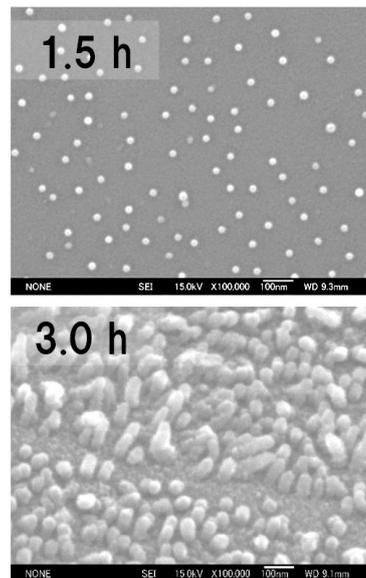


図4 ナノ粒子成長の時間依存性

トルがほとんど観測されないことから結晶はアナターゼ相のみで形成されている。

⑤基板表面初期条件依存性

基板を一方方向に強く拭いてから実験を行ったところ、線上に並んだ球形微粒子膜が得られた(図5)。拭いたときに繊維質が触れた部分が微妙な凹凸となり、縞状構造のように働き、電界集中した結果、選択的に球形微粒子が飛来したと考えられる。

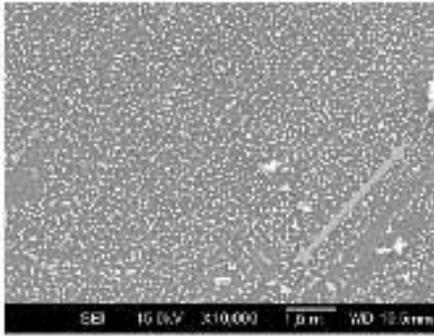


図5 初期条件によるナノ粒子の配列制御

⑥パルス放電の効果

a. パワー依存性

パルス放電は急激な電界印加による電子加速と電子エネルギー増加による解離の進行、さらにはプラズマ密度の上昇を伴う。今まで述べた交流整流電源使用と比べ、球形微粒子の直径が大きく増大する変化が見られた(図6)。ナノ構造の断面を観察すると、背景膜は、交流整流電源のときのナノロッド膜とは違い非晶質のTi-O膜の上に結晶質のTiO₂が重なった構造であった。

投入電力を増加すると、球形微粒子の直径は小さくなり、密度は増加していく傾向が見られた。直径が小さくなる傾向は、交流整流電源使用時と共通していた。しかし密度が増

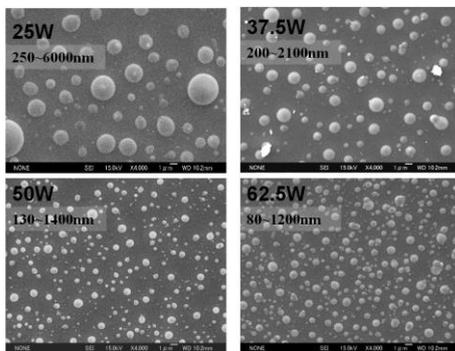


図6 パルス放電によるナノ構造形成

加する傾向は異なっていた。これは、交流整流電源使用時は、粒径が小さく、ナノロッドとして取り込まれた可能性が考えられる。

b. 総ガス流量依存性

総ガス流量を増加するほど球形微粒子の密度は減少し、一方で球形微粒子の直径は増大し、球形微粒子の形状が良好になっていく傾向が見られた。総ガス流量を増加することで、微粒子がガス流導入管側面に付着しにくくなり、ガス流中の微粒子密度が増加していることが原因と考えられる。球形微粒子の形態の傾向は交流整流電源使用時と同じであった。しかし、サイズと密度のオーダーが大きく異なることが分かった。

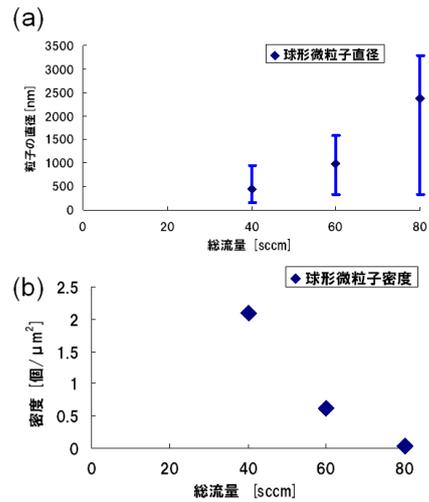


図7 総ガス流量依存性

(2)メタンの重合反応プロセス

これまでの研究では、メタンのプラズマ化により、重合反応を誘導し、炭素クラスター形成を通してダイヤモンドやカーボンナノチューブが生成されていた。一方、メタンに酸素を混合すると、重合反応は阻害され、ホルムアルデヒド、さらにCH₃OH、CO、CO₂などの多様な物質が生成されるが、混合ガス系であるため、その生成制御は難しい(混合法)。本研究では、メタンと酸素の反応を空

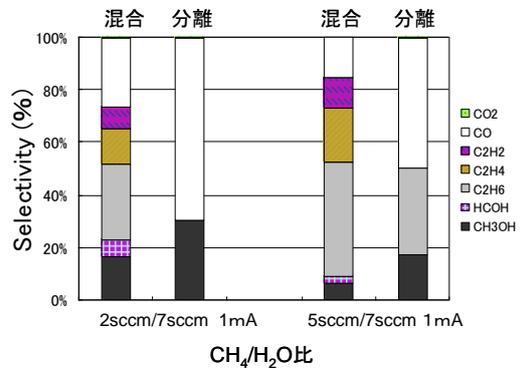
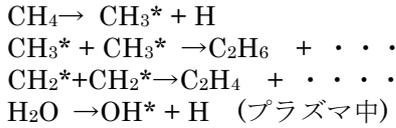


図8 混合型、分離型の選択率の比較
左: 低メタン比 (CH₄/H₂O=2sccm/7sccm)
右: 高メタン比 (CH₄/H₂O=5sccm/7sccm)

間的に制御し、重合反応と酸化反応を精密に制御するためガス分離法を新しく開拓した。

メタンの分解・重合と酸化の基礎過程は



であり、酸素によりメタンの過剰な分解と重合が阻害されることが図 8 より分かる。

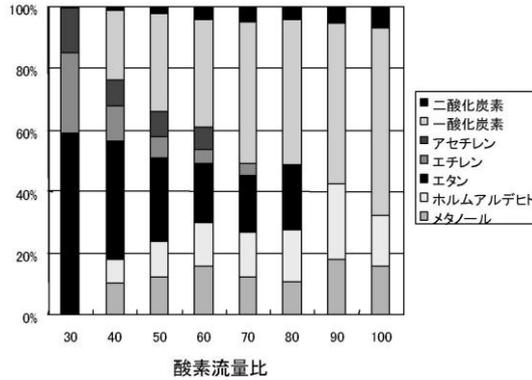


図 9 CH₄/O₂ 流量比依存性

①混合型に対する分離型の特徴

全圧力 1.3Torr における水蒸気放電を用いたときの混合型と分離型（新方式）の選択率を図 8 に示す。低メタン流量比（CH₄/H₂O = 2sccm/7sccm）において、混合型では、重合化合物（エタン、エチレン、アセチレン）やホルムアルデヒド、CO、CO₂が生成される。

これに対し、分離型では重合化合物の生成がなくなり、メタノールと CO のみのシンプルな生成ガス構成になり、メタノール選択率（=メタノール/全炭素生成物）が 30%まで増加した。高メタン流量比（CH₄/H₂O = 5sccm/7sccm）に関しても分離型を用いることで重合化合物が減少し、メタノールの選択率が増加する。

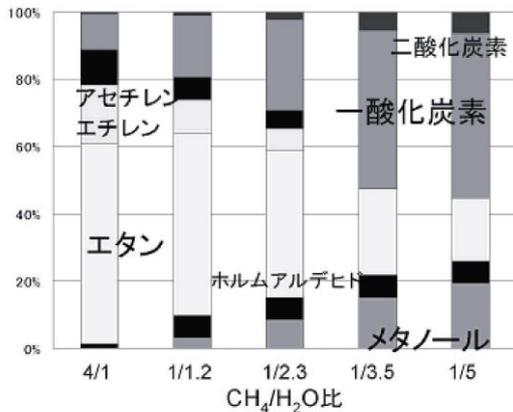


図 10 CH₄/O₂ 流量比依存性

②重合反応への酸素の効果

酸素混合ガス中のメタンの割合が 2%程度になるときメタノールが生成され始め、重合反応主体から、一酸化炭素主体の反応に変化する。メタノールの生成と同時にホルムアルデヒド CH₂O が検出されている（図 9）。酸素が 90%以上に増すと、CH₂O と CO の生成が顕著になり、重合反応は完全に阻害された。逆に、酸素が少ないと、メタンから OH 基をつくるよりも早く CH₃ 同士で重合することを示す。メタン流量が上昇するにつれエタン、エチレンの生成が増加する。この傾向は混合反応に近いが、重合物生成の制御性は著しく増加した。

③重合反応への水蒸気の効果

図 10 に示すように、メタンの割合が多いとき、重合化合物が大半を占める。水蒸気の割合が増えることで、酸化炭素の生成が増え、重合化合物の生成が抑制される。メタノール生成比は水蒸気の割合が多い方が良く、最大で約 20%となる。水蒸気ではホルムアルデヒドの生成が少ないことが酸素との大きな違いである。

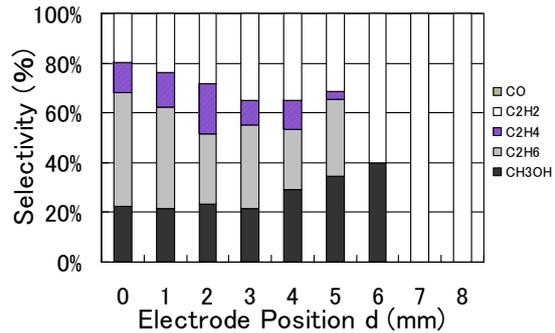


図 11 選択率の投入位置 d 依存性

④メタンの解離度制御

メタンの分解にはプラズマの電子温度が影響しており、メタンの分解度は数 eV で急激に変化する。また、電極からの距離 d に応じて電子温度が減少する。このことから、メタンを電極から d 離れた位置に導入し、メタンの分解を制御し、メタンの重合化の制御を行った。

さらにメタン投入位置 d を変化させたときの結果を図 11 に示す。距離 d の増加に伴い、重合化合物は減少し、メタノールの選択率が増加し、d = 6 mm のとき最大 40%となった。分離法を用いることでメタンを低電子温度のプラズマに接触させることが可能となり、CH₄ の過剰な分解による CH₂、CH ラジカルの生成を抑え、重合化合物の生成を抑制することができた。生成されたメタノールについても再び分解・酸化されることがないため、メタノール選択率が増加した。さらに、メタン投入位置 d を変化させることで生成ガスの

制御もできるようになった。

(3)まとめ

本研究では、ガス流型装置を新しく開拓し、低電子エネルギープラズマを精密に制御することにより、プラズマ中で連鎖的に起こる低次クラスターの形成過程やその生成機構を詳細に解明した。

酸化チタンなどの金属酸化物のナノ構造形成のための初期過程の解明やメタンの分解による炭素分子クラスター化実験を行うことにより、連続的に進行していくナノ構造の成長や形成制御のための基礎過程が明らかになった。以上の実験を通して、プラズマ中で連鎖的に起こる低次クラスターの形成による低分子からナノ粒子形成への生成機構の一端が解明された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 17 件)

- [1] Yousuke Yamazaki, Satoru Iizuka, Production of nanoparticles of titanium dioxide in a low-pressure O₂/Ar plasma, 31st International Conference on Ionized Gases, PS2-086, 2013. 査読有.
- [2] Junichi Emi, Satoru Iizuka, Diamond particles deposited among nickel/copper particles in energy controlled CH₄/H₂ RF discharge plasmas, Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology, 2, 158-162, 2012, doi:10.4236/jesmat.2012.23025. 査読有.
- [3] Satoru Iizuka, Takumasa Muraoka Single-crystal MgO hollow-nanospheres formed in RF impulse discharge plasmas, Journal of Nanomaterials, Journal of Nanomaterials, 2012, Article ID 691874, 6 pages, doi:10.1155/2012/691874. 査読有.
- [4] Hideki Ono and Satoru Iizuka, ZnO nanowire formation by two-step deposition method using energy-controlled hollow-type magnetron RF plasma, Journal of Nanomaterials, 2011, Article ID 850930, 7 pages, 2011. doi:10.1155/2011/850930. 査読有.
- [5] Takayuki Tsuchiya, Satoru Iizuka, Conversion of methane to gaseous and/or solid carbon materials by control of plasma reaction in RF discharge, 30th International Conference on Phenomena of Ionized Gases, D13-061, 2011. 査読有.
- [6] Junichi Emi, Satoru Iizuka, Characteristics of carbon-related materials deposited in electron-energy controlled CH₄/H₂ RF discharge plasmas, Diamond & Related Materials, 20, 568-572, 2011. 査読有.

- [7] Keisuke Kumeta, Hideki Ono, Satoru Iizuka, Formation of ZnO nanostructures in energy-controlled hollow-type magnetron RF plasma, Thin Solid Films, 518, 3522-3525, 2010. 査読有.

[学会発表] (計 34 件)

- [1] Yosuke Yamazaki, Satoru Iizuka, Nanostructures of titanium dioxide controlled by sputtering method in a low-pressure O₂/Ar plasma, 11th APCPST and 25th SPSM, 2P86, p.320, Kyoto University, Oct 2-5, 2012.
- [2] 山崎陽介, 飯塚哲, 低圧 Ar/O₂ プラズマによる二酸化チタンの球形微粒子の生成および膜質制御, 第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛大学, 2012 年 9 月 12 日.
- [3] Takayuki Tsuchiya, Satoru Iizuka, Synthesis of methanol by a low-pressure steam-methane plasma, International Symposium on Non-hermal/Thermal Plasma Pollution Control Technology & Sustainable Energy (ISNTP-8), Camaret Sur Mer, France, June 25-29, 2012.
- [4] 山崎陽介, 飯塚哲, 低圧 Ar/O₂ プラズマによる二酸化チタンの構造制御, 第 59 回応用物理学関連連合講演会, 早稲田大学, 2012 年 3 月 16 日.

[図書] (計 2 件)

- [1] 島山力三, 飯塚哲, 金子俊郎, プラズマ理工学基礎, 朝倉書店, p64-119, 2012 年 3 月 30 日.
- [2] 飯塚哲, 他, 1.2 シースの物理, ナノテク時代のプラズマ技術, プラズマ・核融合学会編, 森北出版, p1.2.1-21, 2012 年 3 月.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 酸化物中空粒子, その製造方法及び酸化物中空粒子製造装置

発明者: 飯塚哲

権利者: 飯塚哲

種類: 基礎 (分割)

番号: 特願 2008-293788 (特願 2013-004356)

出願年月日:

基礎: 2008 年 11 月 17 日

分割: 2013 年 01 月 15 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

飯塚 哲 (IIZUKA SATORU)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 20151227

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし