

事例

高周波熱プラズマ法による 機能性ナノ粒子の作製技術

(株)日清製粉グループ本社 Nakamura Keitaro
中村 圭太郎

技術本部生産技術研究所 微粒子プロセス研究室 室長
〒356-8511 埼玉県ふじみ野市鶴ヶ岡5-3-1
☎049-264-6211

はじめに

バルクとして存在している物質は、ナノサイズに微細化(ナノ粒子化)することによって磁気特性、電気特性、光学特性などが変化するため、そのサイズや形状、組成などを制御することによって、これまでにない特徴的な物性・高機能・新機能を発現させることが検討されている。また、ナノ粒子を構造材料に用いて自己組織化により集積して、高機能ナノ構造体を創出することも期待されている。そのため、気相法や液相法によるさまざまなナノ粒子の作製が報告されているが、ナノ構造体材料としてのポテンシャルを発揮させるに

は、後工程で使用されるプロセスまで考慮した粒子設計・粒子作製法が重要¹⁾である。筆者らは、高周波(Radio-Frequency：以下RFと略)熱プラズマを利用した、ナノ粒子の作製に関する検討を行なっている。この方法は、装置コストおよびランニングコストが高いという問題があるが、超高温反応場を活用できるため、ほかの製法では得られない高融点材料や準安定相のナノ粒子などが得られるだけでなく、複数種の原料を用いて、複合ナノ粒子やコアシェル構造ナノ粒子を作製することも可能である。本稿では、筆者らが実際にプラズマ法で作製したさまざまなナノ粒子の作製方法や、得られたナノ粒子の特性を紹介する。

熱プラズマ法の原理と特徴

RF熱プラズマ装置の概略図を図1に示す。本装置は高周波電源、トーチ、チャンバーおよび製品回収フィルターから構成される。また、トーチ部は主に、水冷構造の石英管、原料を供給するプローブおよび高周波電流が流れるコイルで構成されており、コイルに高周波電流を印加すると、電磁誘導により内部のアルゴン(Ar)ガスが放電・加熱され熱プラズマが発生する。この熱プラズマは、①内部に10000K以上の高温領域が存在する、②高温領域で数ms～数十ms程度の滞留時間が得られる、③ $10^5 \sim 10^7$ K/sの急冷現象を生じる、ことが明らかになっている。また、外部コイルか

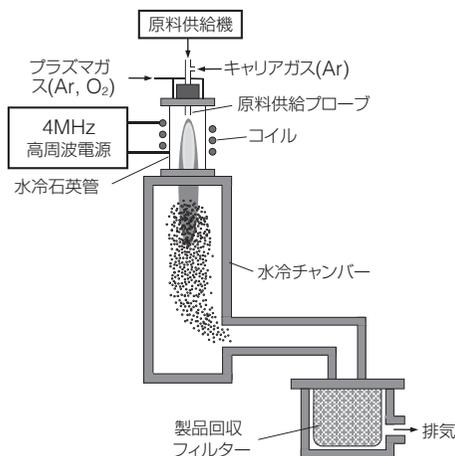


図1 高周波熱プラズマ装置の概略図

らの誘導加熱(無電極放電)であるため、④電極などに由来する不純物の混入がない、⑤不活性や酸化、還元などの雰囲気を選択できることも特徴として挙げられる。そのため、熱プラズマ法では以降で紹介するように、ほかの手法では作製が困難な種々の高純度ナノ粒子を得ることが可能である。

さらに熱プラズマ法には、⑥反応場のガス組成や流量に関係なく外部からの印加電力による反応場の制御が可能であるという特徴があるため、コイル電流をパルス変調させてプラズマの温度を周期的に変化させると同時に、この変調に同期して間歇的に原料を供給し、効率的に原料を蒸発・急冷させることも可能である¹⁰⁾。

▼プラズマ法によるナノ粒子の作製法

熱プラズマ法では、まずArガス存在下でArプラズマを発生させた後に、種々の反応性ガスを添加して、さまざまな反応性熱プラズマを発生させる。ナノ粒子は、この熱プラズマ中に原料を供給し、それらが完全に蒸発した後に、下流の低温領域で蒸気を急冷・凝縮することで得られる。原料はプローブを通してプラズマ場に供給するが、粉末や溶液、スラリーなどさまざまな形態の原料を用いることができる。ナノ粒子の大きさは原料の供給速度を変えることで制御できるが、ナノ粒子を微細化するために原料の供給速度を下げると生産性も大幅に低下する。そこで、熱プラズマで原料を蒸発させた直後に冷却ガスを導入し、核生成および粒子成長を制御することが一般的に実施される。

▼ナノ粒子の作製例

1. 金属ナノ粒子

金属ナノ粒子は、金属粉末や金属塩溶液などの原料を、水素などの還元性ガスを添加したArガスで発生させた熱プラズマに投入して作製する。その際、融着や酸化を防止するために、何らかの方法で粒子表面を保護する必要があるが、プラズマ法では、①反応場にメタンやアセチレンガスを添加し、その分解物を粒子表面に析出させる手法、②生成後のナノ粒子表面を界面活性材などの有機物で被覆する手法、③原料に異なる金属酸化物を添加して、その金属酸化物で金属粒子を被覆する

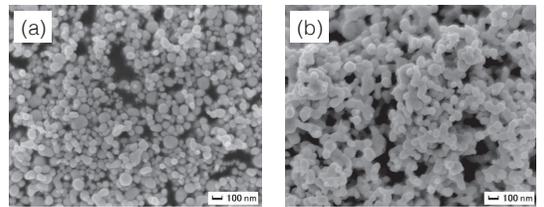


図2 焼成によるCuナノ粒子の融着

手法、④ナノ粒子表面を酸化反応などにより安定化する手法などが用いられる。

(1)有機物による表面被覆

過去に本誌において、メタンガスに由来する有機物で表面を被覆(①の手法)したAgナノ粒子を紹介した²⁾。この粒子の表面を被覆している有機化合物は、大気中で180℃程度に加熱すると酸化揮発して除去できる。そのため、樹脂や溶媒を加えてペースト化し大気中200℃程度で焼成すると、表面被覆物の除去されるとともに粒子同士が融着して導電パスを形成し、バルクとほぼ同程度の導電性が得られる。一方、大気中の熱処理で酸化を生じる金属を導電性材料として用いる場合には、常温大気中での酸化耐性を保ちつつ、不活性、還元もしくは微酸素雰囲気における熱処理で、表面被覆物を除去しなければならないため、②の手法が多く用いられる。図2(a)に、プラズマでの粒子作製段階で、生成直後の粒子にオイル蒸気を添加して得られたCuナノ粒子のSEM写真を示す。融着のない球形のナノ粒子が得られているが、この粒子は表面にオイルが被覆されているため安定であり、大気中で6カ月以上放置しても酸化しない。また、粒子生成直後に添加するオイル種を選択することで、不活性もしくは微酸素雰囲気で焼成することも可能である。図2(b)に前述のCuナノ粒子を10ppm程度の微酸素雰囲気下において300℃で焼成した後のSEM写真を示すが、粒子同士が融着していることがわかる。この融着によって導電パスが形成されるため、導電性ペースト材料やパワー半導体向けダイアタッチメント材料に利用することが可能である。

(2)無機物による表面被覆

③の手法によるナノ粒子も以前、本誌においてFeCo合金をAl₂O₃で被覆したコアシェル構造ナノ粒子を紹介し、表面を被覆している酸化物によ

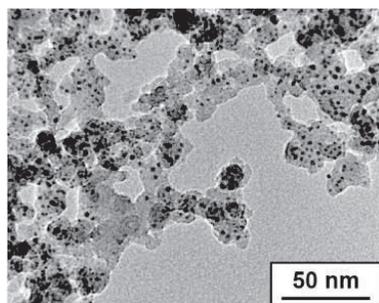


図3 SiO₂に担持された銀ナノ粒子

って常温大気中において酸化耐性を示す一方で、200℃程度の雰囲気下では被覆酸化物中をガスが拡散できるため、後処理によってコア部分の金属を酸化や窒化させて、新たな磁気特性を発現できることを示した^{3), 4)}。ここでは同様の手法で、銀を異なる酸化物で被覆したコアシェル構造ナノ粒子を紹介する。アルゴンと水素の混合ガス(Ar-H₂)で発生させた熱プラズマに、銀(Ag)およびシリカ(SiO₂)の混合粉(重量比5:95)を導入して、得られたナノ粒子のTEM写真を図3に示す。TEM写真から3~5nm程度のAgナノ粒子が、SiO₂に内包されて存在していることがわかる。貴金属のナノ粒子は、可視光との相互作用によって鮮やかな色を示すことから、ステンドガラスの着色をはじめとする芸術分野やバイオセンサープローブに用いられているが、近年では太陽電池や非線形光学材料などの分野での利用も検討されている。この貴金属ナノ粒子の光学特性は、物質固有の屈折率(もしくは誘電率)に依存するだけでなく、粒子の大きさや凝集状態の違いによって大きく変化することが知られている。文献で示されている銀の屈折率⁵⁾を用いて、光電磁場解析計算^{6), 7)}から求めた異なる粒子径の銀ナノ粒子の吸光度[分散媒体:水(屈折率=1.33)]を図4(a)に示すが、粒子径の増加に伴い銀ナノ粒子の最大吸収波長(λ_{max})は長波長側にシフトすることがわかる。また、貴金属ナノ粒子の λ_{max} は、分散媒体に誘電率が高い材料を用いた場合にも、長波長側にシフトすることが知られている。図4(b)に、実際に原料に銀とSiO₂(屈折率:1.50)もしくはTiO₂(屈折率:2.50)の混合粉(重量比5:95)をプラズマに導入して得られたナノ粒子の吸光度を示す。屈折率

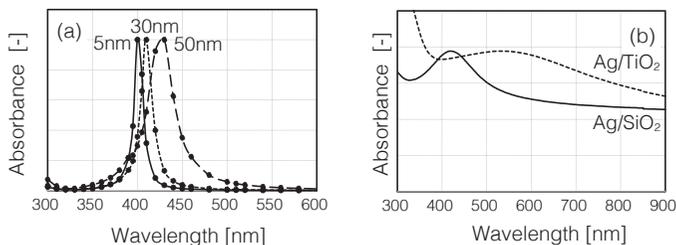


図4 酸化物に担持された銀ナノ粒子の光学特性

が小さいSiO₂の場合には、水媒体を用いた計算結果に近い λ_{max} が現れているが、屈折率の大きいTiO₂に内包されたAgナノ粒子は λ_{max} が約120nm程度、長波長側にシフトしていることがわかる。このことは本手法で作製した酸化物に内包された銀ナノ粒子が、量子ドットとして働いていることを示唆している。

炭化しやすい金属の場合には、反応場にC₂H₂やCH₄ガスを添加し、金属ナノ粒子の表面を炭化物で被覆(④の手法)することも可能である⁸⁾。Si粉末原料をAr-H₂(還元性)プラズマに供給し、反応場にCH₄ガスを添加して得られたナノ粒子のTEM写真および元素マッピングを図5に示す。Si元素が粒子全体に存在しているのに対し、C元素はナノ粒子表面にのみ存在していることから、コア部分はSi金属、シェル部分は炭化ケイ素(SiC)で構成されたコア(金属)-シェル(炭化物)構造になっていることがわかる。また本手法でCH₄ガス量を増減させて、炭化物シェル部の厚みを制御することも可能である。

2. 酸化物ナノ粒子

金属や酸化物の原料を、酸素を添加したプラズマ(Ar-O₂)に供給することにより、Al₂O₃、SiO₂などの酸化物を作製でき、TiO₂の場合にはプラズマに添加するガスの種類(酸素および水素)や量を変えて、ナノ粒子の結晶相(ルチル型およびアナターゼ型)を作り分けることも可能⁴⁾である。また、蒸気圧の近い2種類以上の酸化物(例えばY₂O₃とZrO₂)を混合した原料を用いると、複合酸化物ナノ粒子を作製することも可能^{2), 9)}である。

3. 炭化物および窒化物ナノ粒子

超硬材料である窒化物や炭化物は、粉碎などで微細化ができない上に、湿式法でもナノ粒子を作

製することはできない。しかしながら、熱プラズマ法では雰囲気を制御した超高温反応場が得られることから、これらのナノ粒子を作製することができる。

窒化物を作製するため必要な、反応性の高い窒素ラジカルを発生させるには、5000K以上の高温場が必要であるが、熱プラズマ法では容易に超高温場が得られるため、窒素をArに添加したプラズマにAlやTi金属原料を投入し、AlNやTiNナノ粒子を作製できる^{2)、4)}。またSi₃N₄の作製においては、SiCl₄を原料に用いて、プラズマ下部へ反応性ガスであるアンモニアを吹き込む方法が報告されている。この方法では、アンモニアガスの分解過程での吸熱反応やガス導入による冷却効果が同時に得られるため、より微細なナノ粒子を得ることが可能である¹⁰⁾。

炭化物ナノ粒子ではTiC、SiC、ZrC、WC_{1-x}、TaCなどの作製が可能である。炭化物ナノ粒子を作製するには、熱プラズマ中で炭素が存在する必要があるが、3000K以上の超高温場において炭素は非常に強力な還元性を示す。そのため、安定な酸化物も熱プラズマ中で金属に還元でき、さらに余剰に存在する炭素によって炭化反応を生じ、炭化物ナノ粒子を得ることができる。筆者らは、安価で安全かつ容易に入手できる酸化物を、炭素源となるアルコールに分散させたスラリーを原料に用いて炭化物ナノ粒子を作製している^{2)、4)}。

4. ホウ化物、フッ化物および硫化物

フッ化物、硫化物およびホウ化物のナノ粒子は、Arプラズマにこれらの粉末をそのまま原料として供給することにより、TiB₂、ZrB₂、MgF₂、CaF₂、CaSなどのナノ粒子を作製することが可能である²⁾。

▼まとめ

各化合物について、熱プラズマ法によるナノ粒子の製法を紹介した。微細化や結晶相の制御、複合化などによって特性の大幅な向上が期待できる一方で、実際にこれらのナノ粒子をナノ構造体材料として用いる場合には、ハンドリング性なども考慮しなければならない。また品質と生産性・コストの両立も課題である。気相法では大量のナノ粒子の合成も場合によっては可能であるが、原料

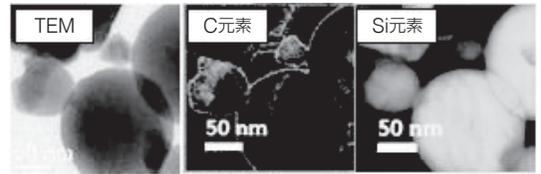


図5 炭化物によるナノ粒子の表面被覆

蒸気からの凝縮・成長過程が非常に短時間であるため制御がむずかしく、得られるナノ粒子は一般的に液相法に比べて粒子径分布幅が広い。これまでは、原料供給量によってナノ粒子の粒度(分布)を調整していたために生産性の低下を招いていたが、最近ではサブミクロンサイズ領域で高精度分級できる装置も開発されており、これらの装置を後処理に用いることで所望のサイズの粒子を分級することも可能になってきている¹¹⁾。さまざまな製品やプロセスにナノ粒子を用いる際には、後処理による高機能化や均質化などを施すことが非常に有効な手法となっており、各種粉体機器の活用することだけでなく、新たな機器の開発も期待される。

引用・参考文献

- 1) D. Vollath : Nanomaterials, Wiley-VCH(2008)
- 2) 中村圭太郎 : ナノ粒子製造技術(高周波プラズマ法)によるさまざまな製造例、工業材料、Vol.62, No.12, pp.33~36(2014)
- 3) 中村圭太郎 : 材料開発と粒子複合化技術、工業材料、Vol.65, No.11, pp.52~55(2017)
- 4) 中村圭太郎 : 熱プラズマ法によるセラミックスナノ粒子の作製、工業材料、Vol.66, No.12, pp.58~61(2018)
- 5) R. B. Johnson, R. W. Christy : Optical Constants of the Noble Metals, *Phys. Rev. B*, 6, 4370-4379(1972)
- 6) C. F. Bohren, D. R. Huffman : Absorption and scattering of light by small particles, Wiley(1983)
- 7) H. C. van de Hulst : Light Scattering by Small Particles, Dover(1957)
- 8) 中村圭太郎、山崎敏和、酒井義文、今井一貴、日清エンジニアリング(株) : 珪素/炭化珪素複合微粒子の製造方法、特許第5363397号(2011)
- 9) 中村圭太郎 : 熱プラズマ法による複合ナノ粒子の製造技術、工業材料、Vol.63, No.11, pp.71~74(2015)
- 10) H. J. Lee, K. Eguchi and T. Yoshida : Preparation of Ultra-fine Silicon Nitride, and Silicon Nitride and Silicon Carbide Mixed Powders in a Hybrid Plasma, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 3356-3362(1990)
- 11) 小澤和三 : サブミクロン粉体における高精度乾式分級技術、粉体技術、Vol.9, pp.855~858(2017)