小特集

ダストプラズマの基礎物理とその広がり

6 . ダストプラズマとカーボン微粒子

林 康 明

(京都工芸繊維大学工学学部)

Dusty Plasmas and Carbon Fine Particles

HAYASHI Yasuaki

Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology, Kyoto 606-8585, Japan

(Received 10 January 2002)

Abstract

Formation and growth process of carbon fine particles in plasmas attract interests of researchers in the field not only of basic science but also of applied science. Since carbon has many bonding states, materials containing carbon could be formed in a variety of structures. Mechanism of the formation of the interstellar dusts and fine particles produced experimentally on earth is not well understood. This paper reports our experimental results on the formation of carbon fine particles in various laboratory conditions. Our results may suggest a mechanism of the formation of the interstellar dusts.

Keywords:

dusty plasma, fine particle, amorphous carbon, Mie scattering, Coulomb crystal, graphene, interstellar dust, carbon nanocapsule

6.1 はじめに

最近, 基礎的にも応用上も注目を集めているフラーレン類(C_{60} など)やカーボンナノチューブは, 多環式芳香族炭化水素の一種である. このような材料は, アーク放電, レーザー蒸発法, プラズマ CVD(化学的気相堆積)法などにより微粒子として生成され, まさにダストプラズマとなってその中で成長する. C_{60} は炭素の六員環と五員環で構成されたサッカーボールと同様の構造をしており, 1985年に発見された[1]. 発見者は, 英国で星間分子の研究をしていた H.W. Kroto と, レーザー蒸発法による無機化合物のクラスター生成の実験を行っていた米国の R.E. Smalley らである. Kroto は赤色巨星の近くでは長い鎖状の炭素分子が存在するのではないかと考え, Smalley へ共同研究を持ちかけたことが新しい発見へと繋がった[2].

author's e-mail: hayashi@dj.kit.ac.jp

ところで, 宇宙の中のダストは, $200\text{ nm} \times 400\text{ nm}$ の細長い核・外皮型粒子(ケイ酸塩の核と有機物質や氷の外皮), 直径約 5 nm の非晶質炭素粒子, そしてそれよりもさらに小さい直径約 2 nm の多環式芳香族炭化水素に似た巨大分子あるいはクラスターの3種類に分類される[3]. 3番目の種類のダストの中には, Kroto らが実験室で生成した C_{60} やカーボンナノチューブなども含まれるものと思われる. 一方, 星間中を伝搬する光には星間ダストに起因する波長 217 nm における強い吸収があるが, 炭素で構成された材料が同じ吸収特性を示すことが地上での実験からわかっている[4]. 反応過程によってどのような物質が生成されるかを実験装置を用いて調べるとは, 宇宙の環境と地上の実験室の環境が同じではない

ため必ずしも宇宙でのダストの生成と直接結びつくわけではないが、宇宙におけるダストの発生・成長に関して有益な情報を提供し得ることであろう。

本稿では、宇宙ダスト生成の研究とは全く異にする目的で行ったものであるが、私達がプラズマ化学反応によるカーボン微粒子作製に関して実施した実験の結果を紹介する。実験の条件によっては、非晶質炭素微粒子が成長したりグラファイト層で囲まれた空洞状の微粒子が生成される場合があり、宇宙の炭素微粒子と共通するところがあるようにも思われる。

6.2 カーボン微粒子の成長

6.2.1 非晶質カーボン微粒子の成長

メタン(CH_4)などの炭化水素分子をグロー放電プラズマ中で分解すると、電極上に置いた基板の表面に硬質の非晶質炭素膜(ダイヤモンド状炭素膜, DLC 膜)が作製されることはよく知られている[5]。こうした膜は摺動部における耐摩耗材や保護膜などとして実用的に利用されている。透明であり、炭素どうしが立体的なランダムネットワークを形成しながら一方の結合の手がなかったところでは水素が終端するという構造をなしている。このため、水素化アモルファスカーボン(a-C:H)とも呼ばれている。短距離的には大部分が結晶ダイヤモンドのように sp^3 混成軌道による結合を成しているが長距離的には秩序がなく、硬いながらも表面は滑らかな性質をもっている。

電極基板上と同じく、プラズマ空間中に浮遊する微粒子の上にも水素化アモルファスカーボンの膜が堆積することが考えられる。こうした実験が、平行平板型の 13.56 MHz RF プラズマ実験装置を用いて行われた[6,7]。この中に、メタンガスを導入し(圧力 40 Pa)、プラズマを発生させたのち、直径数十 nm のカーボン超微粒子がその中に投入された。水素化アモルファスカーボン膜の堆積によりカーボン微粒子が成長する過程は、レーザー光散乱(波長 488 nm)のミー散乱エリプソメトリ[7,9]という計測方法によって調べられた。

Fig. 1(a)にミー散乱エリプソメトリによるその場測定の結果を示す。 Ψ と Δ はエリプソメトリックパラメータと呼ばれ、ミーの散乱理論[10]において複素数で表される(散乱)振幅関数の散乱面に垂直な方向の値(S_1)と水平方向の値(S_2)の比から定義される。つまり

$$\tan \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{S_2}{S_1} \quad (1)$$

となる。ただし上の式は、単一微粒子または複数の単分散微粒子の場合についてだけあてはまり、複数の多分散微粒子の場合はこれを拡張して定義されている[7,9]。図は、超微粒子の成長に伴って散乱光強度が大きくなり計測に支障がなくなった時点からのエリプソメトリックパラメータの値の変化を二次元座標上に示している。スタートの位置(左はし)より、左周りのループを描きながらループが右方向に傾いていくようすがわかる。さらに時間が経過しても、同様の傾向でループを描き続けることが報告されている[11]。こうした傾向と、ミーの散乱式に基づいた計算による成長モデルのシミュレーションの結果とを比較することにより、光学定数から物質が、ループの変化から成長の過程が推測できる。

Fig. 1(b)は、形状を球形とし微粒子群の粒径分布を対数正規分布(一般にこうした分布をなす場合が多い)と仮定し、幾何標準偏差を一定値 1.5(凝集で成長する場合、これに近い値をとると報告されている[12])としたまま幾何平均値が増加したとするモデルに基づくシミュレーションの結果をトラジェクトリ(軌跡)により示している(Δ 軸のスケールが他と異なることに注意)。微粒子の光学定数には、 $2.5 - 0.75i$, 1.7 の 2 つが用いられた。これより、吸収係数が 0 の透明な微粒子ではループは左回りとなるが、光吸収がある場合は右回りとなることがわかる。実験ではループは左回りに回転しており、散乱光の波長に対して吸収のない材料であると判断できる。しかし、実験においてループが何回も描かれているのに対して、シミュレーションでは一回転もせずに一定の値に収束してしまっている。今度は、幾何標準偏差を 1.1 と小さくして計算するとループが描かれるようになり、さらにその傾きの方向から光学定数として 1.5 が適当であることが知られた。しかし、Fig. 1(c)に見られるように、幾何標準偏差が 1.1 のままでは 2 周目のループの振幅が小さすぎることがわかる。図では幾何標準偏差を 1.05, 1.15 とした場合も示されており、それらとも比較すると、実験の結果において微粒子群の幾何標準偏差は一定ではなく、成長とともに小さくなっていることがわかる。そこで、対数正規分布をした超微粒子群の各々の微粒子の表面に膜が堆積したとするモデルに基づき、対数正規分布を線形軸上でスライドさせることによって平均粒径を増大させたときのシミュレーションが行われた。結果は Fig. 1(d)に示されるとおりで、実験の結果と傾向が似かよっていることがわかる。

ところで、水素化アモルファスカーボンは可視光に対して吸収が小さく、波長 488 nm に対する光学定数は平

Fig. 1 Experimental results of (Ψ, Δ) evolutions during the growth of carbon fine particles in an RF methane plasma (a), and simulated results of (Ψ, Δ) trajectories for the growth keeping the log-normal size distribution (b, c) and the uniform growth by coating (d) [6]. In the figures, n and σ mean the refractive index of fine particles and the geometrical standard deviation, respectively.

面基板上に堆積させた膜について 1.7 と報告されている [13]. 微粒子の場合は密度が低いと考えられるので, 上の光学定数 1.5 は妥当な値であろう. こうした結果から, メタンプラズマ中で分解した炭化水素系のラジカルが微粒子に付着して水素化アモルファスカーボン膜が堆積し, 微粒子が成長していったとの推測ができよう. 一方, アルゴンプラズマ中にカーボン超微粒子を投入した場合の実験結果は, Fig. 1(b)の図で光学定数の虚数部が 0 で

ない(光吸収がある)としたシミュレーションのトラジェクトリと傾向が似ており, この場合はカーボン超微粒子の凝集により成長したと考えられている[8].

Fig. 2 は約 3 時間, メタンプラズマ中に捕捉されながら成長した微粒子を取り出して走査型電子顕微鏡を用いて撮影した写真である[7]. はじめに投入した超微粒子の 100 倍程度の粒径に成長しており, 真球に近い形状と粒径が揃っていることから, プラズマ中で各微粒子に対

Fig. 2 Scanning electron micrograph of carbon fine particles grown in an RF methane plasma [7].

して等方的でかつすべての微粒子に対して均一に膜が堆積したことが判断される。なお、こうした微粒子が成長することにより、プラズマ中でのクーロン結晶が発見された[14]。

6.2.2 空洞状カーボン微粒子の成長

水素希釈されたメタンを原料ガスとして高密度の表面波励起2.45 GHzマイクロ波プラズマ中で微粒子を閉じ込めながら成長させると[15]、空洞状のカーボン微粒子が作製されることが実験によって確かめられた。Fig. 3は、1分間プラズマ中で閉じ込められて成長した微粒子の走査型電子顕微鏡写真である。3個重なった状態で撮られている。微粒子の直径は約100 nmで、また周辺部の輝度が高くかつ重なった場所でお互いに透きとおって見えることから空洞状であることがわかる。さらに詳細に透過型電子顕微鏡を用いて周辺部が調べられた。Fig. 4が重なり合った部分の写真で、外周部が層を成していることがわかる。層の間隔を計ると、0.35 nmとグラファイトの層間距離0.335 nmに近いことから、成長した微粒子はグラファイトを構成している炭素六員環ネットワーク（グラフェン）のシートが球殻状になったものに囲まれていることが示唆される。

こうした球殻状グラフェンで囲まれた空洞状のカーボン材料としては、カーボンナノカプセルが知られている[16]。しかし一般にはサイズは上の場合よりも小さい。また、メタンのマイクロ波プラズマから噴出・急冷されてできた材料の中にカーボンオニオン（たまねぎ状にグ

Fig. 3 Scanning electron micrograph of carbon fine particles grown in a microwave plasma of methane diluted in hydrogen [16].

Fig. 4 Transmission electron micrograph of the outermost part of carbon fine particles grown in a microwave plasma of methane diluted in hydrogen [16].

ラフェンの球殻が重なり合った微粒子）が存在することが報告されている[4]。この材料は、6.1で述べた波長217 nm近くに光吸収があり、星間ダストとの関連が示唆されている。同じ実験方法で、カーボンナノカプセルのような中空の微粒子やリボン状になったグラフェンも成長している[17]。

マイクロ波プラズマのように高密度・低電子温度のプラズマを利用し急冷させた場合は、グラフェンからなる微粒子が気相中で成長することが上の結果から推測される。グラフェンは sp^2 結合のみからできた平面的構造であり、6.2.1の場合の立体的な sp^3 結合とは異なった化学結合状態である。微粒子を成長させるプラズマの性質や方法によってカーボン微粒子は多様な化学結合状態をとり得ることが、以上の結果から理解されよう。

6.3 おわりに

シリコンは sp^3 の正四面体の立体的結合しか取らないが、カーボンには sp^3 , sp^2 , sp の混成軌道が可能で多様な構造を成す。シラン(SiH_4)プラズマ中での微粒子生成については、成長過程の計測と解析がなされ多くのことが理解されてきた[18,19]。しかし、メタンなどの炭化水素を含むプラズマ中での微粒子生成については、炭素どうしが立体的にも平面的（あるいは鎖状）にも結びつく可能性があるため成長条件のわずかな変化で構造が変わり、成長過程の解析も一筋縄ではいかない。逆に言えば様々な構造をもつカーボン微粒子ができるので今後も新しい材料の発見が期待される一方、その制御が重要な課題となる。カーボンナノチューブはナノ電子デバイス用材料として期待されているが、六員環の向きに対してグラフェンシートが円筒状に巻く方向がどのような角度になるかで、半導体にも金属にもなり得るためその制御が必要となっている。しかし、成長の段階で制御に成功した例は報告されていない。様々な構造をなすカーボン微粒子の発生・成長機構の解明は、宇宙からナノテクノロジーまで大きな課題である。

参考文献

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R. E. Smalley, *Nature* 318, 162 (1985).
- [2] 篠原久典: C_{60} ・フラーレンの化学, 「化学」編集部編 (化学同人, 京都, 1993)p.35.
- [3] J.M. Greenberg, *Scientific American*, December 2000, 46 (2000); J.M.グリーンバーグ: 日経サイエンス, 2001年3月号, 42 (2001).
- [4] S. Wada, C. Kaito, S. Kimura, H. Ono and A.T. Tokunaga, *Astron. Astrophys.* 345, 259 (1999).
- [5] H. Tsai and D.B. Bogoy, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5, 3287 (1987).
- [6] Y. Hayashi and K. Tachibana, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, 4208 (1994).
- [7] 林 康明, 橘 邦英: 応用物理 64, 565 (1995).
- [8] Y. Hayashi and K. Tachibana, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, L 476 (1994).
- [9] 林 康明: 真空 44, 617 (2001).
- [10] G. Mie, *Ann. D. Physik* 25, 377 (1908).
- [11] 林 康明: マツダ財団研究報告 9, 151 (1997).
- [12] T. Yoshida, K. Okuyama, Y. Kousaka and Y. Kida, *J. Chem. Eng. Jpn.* 8, 317 (1975).
- [13] F. W. Smith, *J. Appl. Phys.* 55, 764 (1984).
- [14] Y. Hayashi and K. Tachibana, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, L 804 (1994).
- [15] Y. Hayashi, T. Otoguro, M. Kawana, H. Hayashi and S. Nishino, *Proc. 24th Inter. Conf. on Phenomena in Ionized Gases*, (Nagoya, 2001) Vol.3, p77.
- [16] R.S. Ruoff, D.C. Lorents, B. Chan, R. Malhorta and S. Subramoney, *Science*, 259, 346 (1993).
- [17] S. Wada, A.T. Tokunaga, C. Kaito and S. Kimura, *Astron. Astrophys.* 339, L61 (1998).
- [18] 白谷正治, 渡辺征夫: プラズマ・核融合学会誌 73, 1240 (1997).
- [19] 渡辺征夫: プラズマ・核融合学会誌 76, 903 (2000).