

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<sup>1)</sup>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

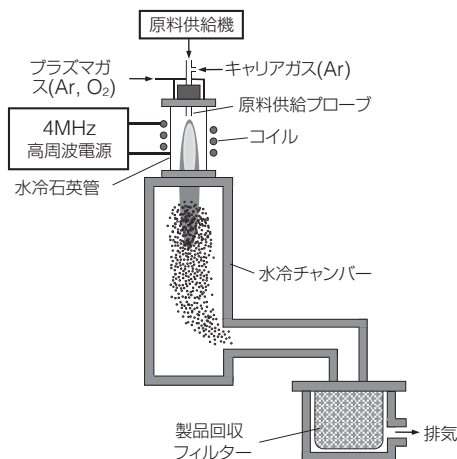


図1 高周波熱プラズマ装置の概略図

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<sup>10)</sup>。

### ▼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

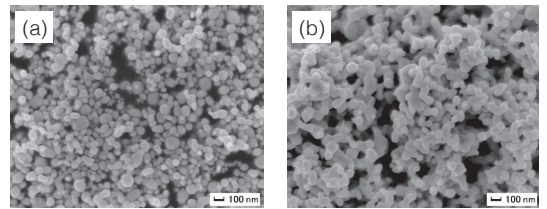


図2 焼成によるCuナノ粒子の融着

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<sup>2)</sup>。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Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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