

# マイクロプラズマを使ったシリコンナノ粒子の気相合成\*

野崎 智洋<sup>†</sup>, 佐々木 健二<sup>†</sup>, 荻野 智久<sup>†</sup>, 朝日 大介<sup>†</sup>, 岡崎 健<sup>†</sup>

## Synthesis of Silicon Nanocrystals in Microplasma Reactor\*

Tomohiro NOZAKI<sup>†</sup>, Kenji SASAKI<sup>†</sup>, Tomohisa OGINO<sup>†</sup>, Daisuke ASAHI<sup>†</sup>  
and Ken OKAZAKI<sup>†</sup>

### Abstract

Nanocrystalline silicon particles with a grain size of at least less than 10 nm are widely recognized as one of the key materials in optoelectronic devices, electrodes of lithium battery, bio-medical labels. There is also important character that silicon is safe material to the environment and easily gets involved in existing silicon technologies. To date, several synthesis methods such as sputtering, laser ablation, and plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) based on low-pressure silane chemistry ( $\text{SiH}_4$ ) have been developed for precise control of size and density distributions of silicon nanocrystals. We explore the possibility of microplasma technologies for the efficient production of mono-dispersed nanocrystalline silicon particles in a micrometer-scale, continuous-flow plasma reactor operated at atmospheric pressure.

Mixtures of argon, hydrogen, and silicon tetrachloride were activated using very high frequency (VHF = 144 MHz) power source in a capillary glass tube with a volume of less than 1  $\mu$ -liter. Fundamental plasma parameters of VHF capacitively coupled microplasma were characterized by optical emission spectroscopy, showing electron density of approximately  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  and rotational temperature of 1500 K, respectively. Such high-density non-thermal reactive plasma has a capability of decomposing silicon tetrachloride into atomic silicon to produce supersaturated atomic silicon vapor, followed by gas phase nucleation via three-body collision. The particle synthesis in high-density plasma media is beneficial for promoting nucleation process. In addition, further growth of silicon nuclei was able to be favorably terminated in a short-residence time reactor. Micro Raman scattering spectrum showed that as-deposited particles were mostly amorphous silicon with small fraction of silicon nanocrystals. Transmission electron micrograph confirmed individual silicon nanocrystals of 3-15 nm size. Although those particles were not mono-dispersed, they were well separated and not coagulated.

**Key Words:** *Microplasma, Atmospheric pressure non-equilibrium plasma, Silicon nanocrystals*

### 1 緒言

マイクロプラズマは、サブミリメートルからマイクロメートルの微小な空間において形成される反応性非熱平衡プラズマを指す。リアクターの代表寸法がプラズマを形成する媒体の平均自由行程と同程度のスケールになると、電子と原子・分子の相互作用が生じにくくなるため、プラズマを形成するために動作ガス圧力が大気圧気体あるいはそれ以上の高密度媒体（固体、液体、超臨界流体など）に移行する特徴がある。マイクロプラズマは、近年の大気圧非

平衡プラズマプロセッシングへの関心の高まりとも共に大きな注目を集めており、マイクロプラズマの体系化や基礎学理の構築のみならず、マイクロマシンング、発光・電磁波制御デバイス、微量元素分析、材料合成など多方面で応用研究が展開している[1].

微小空間で効率よく反応性プラズマを生成するための要素技術として、リアクターのダウンサイジング、電源の高周波数化、極短パルス電圧化、などあげられるが、いずれの場合でもマイクロ空間に効率よくエネルギーを注入して反応性非熱平衡プラズマを作り出すための工夫が必要になる。プラズマを単

\* 受付日: 2006年3月9日, 第43回日本伝熱シンポジウムより受付, 担当エディター: 長坂 雄次

<sup>†</sup> 東京工業大学 大学院理工学研究科 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

なる熱源として用いるのではなく、マイクロプラズマが本来持つ「プラズマ媒体の高密度性」、「極短滞留時間」、「高集積性」を組み合わせることで物理的・化学的な非平衡状態を生成し、熱化学的には起こしえないプロセスを構築することが本質的に重要である。我々は、この新しいパラメータ領域で形成されるマイクロプラズマを用い、シリコンナノ粒子を連続合成するための技術開発を行っている。シリコンは間接遷移半導体であるため、ドーピング・フリーでは発光効率は極めて低い。しかし、シリコン単一結晶のサイズが数 nm まで小さくなると、量子閉じ込め効果によってバンドギャップが大きくなり、外部光励起によってバルクのシリコンとは異なるメカニズムで発光する。これをフォトルミネッセンスといい、シリコンの場合、直径約 5 nm の微結晶からバルクシリコンのバンドギャップ (1.1 eV) との差が顕著になりはじめる。直径 2 nm ではバンドギャップは約 2.4 eV となり、可視光で励起されたシリコンナノ粒子は常温でも蛍光を発する。

現在、シリコンナノ粒子は減圧プラズマを使ったシランのケミカルクラスタリング[2-3]、レーザーアブレーション[4]、スパッタリング[5]などの減圧プロセスを中心に合成されている。一方、マイクロプラズマを用いれば、高い反応活性を利用して無機シリコン原料を分解し、高密度雰囲気 (760 Torr) で三体衝突によりシリコンのクラスタリング、核生成を効率よく促進できる。さらに、マイクロリアクターでは滞留時間が  $\mu\text{s}$  と短く、核生成と核成長を分離した微粒子合成プロセスを構築できる可能性がある。他方、CdSe, Ag, Au ナノ粒子の生成では実績があるコロイド成長法も提案されているが、その多くは有機シリコン (常温常圧で液体) を分解・還元するために、シリコン酸化物や炭化物が副生されたり、シリコンナノ粒子に取り込まれるなど実用化に向けた課題は多い。シリコンナノ粒子は、生化学用蛍光標識、電子材料、リチウム電池電極など、生体・医療からエネルギーまで幅広い応用が期待されている量子物性材料である。また、毒性が無く環境負荷が小さいことも大きな特徴である。

## 2 マイクロプラズマの空間スケール

Fig. 1 はパッシェンカーブと呼ばれ、直流放電における絶縁破壊電圧を  $pd$  積に対してプロットしたものである[6]。ここで、 $p$  mmHg は雰囲気圧力、 $d$  cm は電極間距離などの代表寸法である。パッシェンカーブは気体や電極材料に依存して変化するが、いずれの場合でも絶縁破壊電圧が極小値をとることが特徴である。また、Fig. 1 の関係は相似則としても知られており、 $p = 10^{-2} - 2400$  Torr,  $d = 5 \times 10^{-4} - 20$  cm, ガス温度 =  $-15 - 860^\circ\text{C}$ , という広範囲において、放電電流および絶縁破壊電圧が  $pd$  のみ関数として

表されることが証明されている[7] (ただし、ガス種、電極材料は一定)。ここで、 $pd$  積の極小値を  $(pd)_{min}$  と表せば、 $(pd) < (pd)_{min}$  の領域では、電極間距離が電子の平均自由行程と同程度になり、電子は電極間を走行する間、気体を電離するために必要なエネルギーを享受できず放電開始電圧は著しく増加する。一方、 $(pd) > (pd)_{min}$  の領域では、電子-分子間衝突によるエネルギーロスの割合が大きくなるため、気体を電離するためにはより大きな電界 (絶縁破壊電圧) が必要になる。すなわち、電極間距離を短くするほど気体を絶縁破壊しやすくなるが、 $(pd)_{min}$  より小さくなると、逆に放電を起こすのが極めて困難になる。これが、パッシェンカーブが極小値をもつ物理的理由である。種々の気体に対する  $(pd)_{min}$ 、絶縁破壊電圧、最小電極間距離を Table 1 に示す[6]。大気圧で  $(pd)_{min}$  を与える電極間距離は単原子分子で約 30  $\mu\text{m}$ 、多原子分子で約 10  $\mu\text{m}$  となる。すなわち、リアクターの代表寸法が 10-30  $\mu\text{m}$  のオーダーまで小さくなると、大気圧以上の高密度媒体でなければ

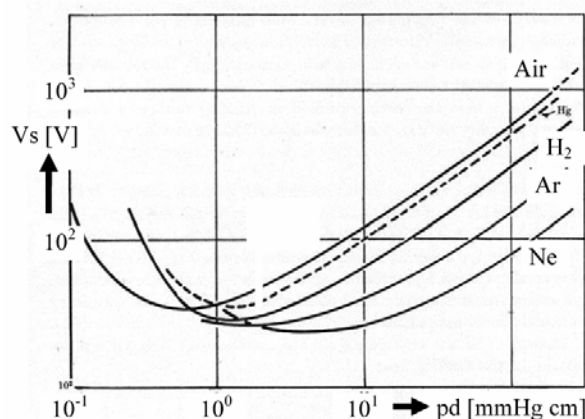


Fig. 1 Breakdown voltage vs. Reduced electrode distance ( $pd$ ): Paschen curve [6]

Table 1 Minimum breakdown potential and electrode distance at 760 Torr [6]

気体	陰極材料	$V_{min}$ (V)	$pd$ (Torr-cm)	$d_{min}$ ( $\mu\text{m}$ )
He	Fe	150	2.5	32.9
Ne	"	244	3	39.5
Ar	"	265	1.5	19.7
N <sub>2</sub>	"	275	0.75	9.9
O <sub>2</sub>	"	450	0.7	9.2
Air	"	330	0.57	7.5
H <sub>2</sub>	Pt	295	1.25	16.4
CO <sub>2</sub>	?	420	0.5	6.6
Hg	W	425	0.8	10.5
Hg	Fe	520	2	26.3
Na	Fe?	335	0.04	0.53

“?” : data unknown

放電プラズマを形成することが難しくなることを意味する。直流放電に対するパッシュェンの法則は、 $fd$  ( $f$ : 周波数) を用いて高周波まで拡張することができる[8]。周波数が高くなるほど、電子やイオンの補足効果によって絶縁破壊電圧は低下すると同時に、 $(pd)_{min}$  を与える代表寸法が大きくなるが、放電開始電圧は  $fd$  に対しては極小値を持たない。以上を鑑み、本研究では、動作圧力を大気圧で固定し、マイクロプラズマリアクターの代表寸法を 290 - 800  $\mu\text{m}$  と変化させて実験を行った。

### 3 実験装置・実験方法

マイクロプラズマリアクターの概略を Fig. 2 に、マイクロプラズマの写真を Fig. 3 に示す。電極からプラズマ内に不純物が混入するのを避けるため、一对の金属電極はキャピラリーガラス (外径: 1100  $\mu\text{m}$ , 内径: 290 - 800  $\mu\text{m}$ ) の外に設けており、これにより容量結合性プラズマをキャピラリー管内に形成した。金属電極は、 $\pi$  型マッチング回路を通じて 144 MHz の電源に接続した。VHF 電源を用いることでイオン・電子などの荷電粒子をプラズマ中にトラップし、時間的に連続かつ安定な高密度プラズマを形

成する。マイクロプラズマは流れ方向には境界の制限を受けておらず、電極範囲を超えて伸張しやすいため、電極間距離はキャピラリー管径ほど大きな影響を及ぼさない。また、電極間距離は変化させても、電子密度、励起温度などの諸特性はほとんど変化しなかったことから、本研究では電極間距離を 4 mm 一定で実験を行った。

原料として、アルゴンに  $\text{SiCl}_4$  を 1 - 50 ppm 混合したガスを用いた。 $\text{SiCl}_4$  の分解に伴って生成する塩素を HCl として系外に取り出すため  $\text{H}_2$  も添加する。水素はシリコンナノ粒子のダングリングボンドを終端させ、核形成速度を増大させる働きももつと考えられる。生成された Si 微粒子は、下流に設けた基板に捕集され、電子顕微鏡、分光分析などに供される。後に述べるよう、マイクロプラズマのガス温度は約 1500 K に達する。このような高温の反応性ガスを直接基板に照射すると、粒子の気相合成よりむしろ CVD によって多結晶シリコン薄膜が基板の上に堆積する。よって、前駆体の十分なクエンチングと核発生・成長の時間を確保するため、粒子を捕集する基板はプラズマより 60 mm 下流に設置した。

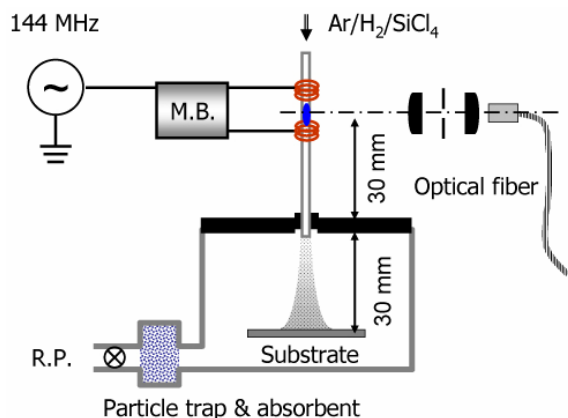


Fig. 2 Schematic diagram of microplasma reactor

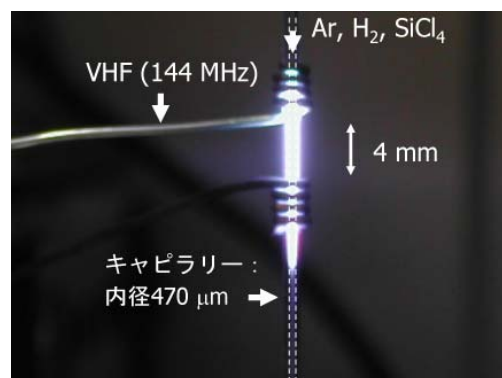


Fig. 3 A picture of microplasma: Ar 1000  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2$  10  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ , Power 15 W

Table 2 Characteristics of microplasma

Outer and Inner diameter of capillary tube: 1100  $\mu\text{m}$  and 470  $\mu\text{m}$ , Reactor volume < 1  $\mu\text{l}$ ,  
Flow rate of Ar: 1000  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ , and  $\text{H}_2$ : 10  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ ,  $\text{SiCl}_4$  concentration: 20 ppm, Input power: 15 W

Gas temperature	ca. 1500 K	Boltzmann plot: CH (432 nm)
Ar excitation temperature	4000-5000 K	Boltzmann plot: Ar I (696.5 nm - 811.5 nm, 415.9 nm - 430 nm)
Electron density	$1-3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$	Stark broadening of $\text{H}_\beta$ (486 nm)
Relative concentration of atomic silicon	$\text{Si} \approx \text{SiCl}_4 \approx 10^{14} \text{cm}^{-3}$	Actinometry of Si (288 nm) and Ar (750 nm)
Saturated concentration of atomic silicon	$2 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$	at 1500 K
Residence time	6 $\mu\text{s}$	at 100 kPa, 1500 K, Ar: 1000 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$

#### 4 マイクロプラズマの解析

プロセスを評価するうえで重要なパラメータとなる、マイクロプラズマのガス温度、原子状シリコンの数密度(相対値)、電子密度などのパラメータは発光分光法により計測した。発光分光分析は、プラズマからの自発光を分光器で波長分解することで発光化学種を同定し、スペクトルの相対強度比などからガス温度、電子密度などの諸量を推定する方法である。測定値の定量評価には吸光分光、数値モデルなどとのクロスチェックが不可欠であるが、プラズマへの擾乱がなく、最も簡便で信頼できるプラズマ診断法として多方面で利用されている[9-10]。

##### 4.1 マイクロプラズマのガス温度計測

分子スペクトルの相対的な発光強度比を、回転励起エネルギーに対してプロットすることで、発光種の回転温度を計測できる。これを Boltzmann プロット法と呼び、励起状態にある分子の回転エネルギーが複数回の分子間衝突を経て並進温度と平衡に達していれば、Boltzmann プロットは直線となり、その勾配の逆数から回転温度、すなわちガス温度を見積もることができ[11-12]。ここでは、マイクロプラズマのガス温度計測を目的として、Ar に 1000 ppm の CH<sub>4</sub> を添加し、CH (432 nm) の回転温度を計測した。なお、シリコン微粒子を合成するときは、CH<sub>4</sub> は添加していない。Fig. 4 は異なる内径のキャピラリーチューブを用いて計測した CH 回転温度である。回転温度、すなわちガス温度は 1500 - 1700 K で、ガス流量あたりの放電電力が大きくなるほど、またキャピラリー内径が小さくなるほど上昇する傾向がある。ここで、キャピラリー内部でプラグフローを仮定し、平均ガス流速を(1)式から推定した。

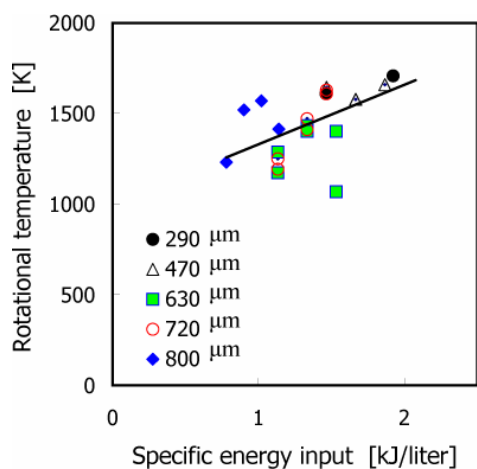


Fig. 4 Rotation temperature of CH with respect to specific energy input. Argon flow rate: 1000 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, CH<sub>4</sub>: 1 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>: 5 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, Input power: 15-25 W

$$u_{ave} = \frac{Q}{60 \times A_c} \left( \frac{T_{rot}}{273} \right) \quad (1)$$

ここで、 $Q$ : 全ガス流量 [cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>],  $A_c$ : キャピラリーガラスの断面積 [cm<sup>2</sup>],  $T_{rot}$ : CH の回転温度 [K], である。また、 $T_{rot}$  におけるアルゴンの物性を用いて、滞留時間とレイノルズ数を見積もった。結果を Fig. 5 に示す。

$$Re = \frac{u_{ave} \times d_c}{\nu} = \frac{1}{15\pi} \times \left( \frac{Q}{\nu d_c} \right) \times \left( \frac{T_{rot}}{273} \right) \quad (2)$$

$d_c$ : キャピラリーチューブの内径 [cm],  $\nu$ :  $T_{rot}$  におけるアルゴンの動粘性係数 [cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>]. キャピラリー内径を小さくするほどレイノルズ数は大きくなり、290 μm の場合 1200 になった。流速分布や荷電粒子による粘性の変化などを考慮すれば層流と断じることが難しいが、層流から乱流への遷移に相当するような、流れや回転温度の変化は観察されなかった。また、結晶の析出や成長にとって重要な滞留時間は、5 - 30 μs の間で制御できることが明らかとなった。一方、内径 290 μm の場合、ガス流量の増加に伴い平均流速が音速に近づき、安定にプラズマを維持できなくなることから、以後の合成実験では内径 470 μm のキャピラリーチューブを用いた。

##### 4.2 アルゴン励起温度と電子密度

電子密度が 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> 以上の高密度プラズマでは、H<sub>β</sub> 線 (486 nm) のシュタルク広がりから電子密度を推定できる。H<sub>β</sub> 線の半値幅と電子密度の関係は古く

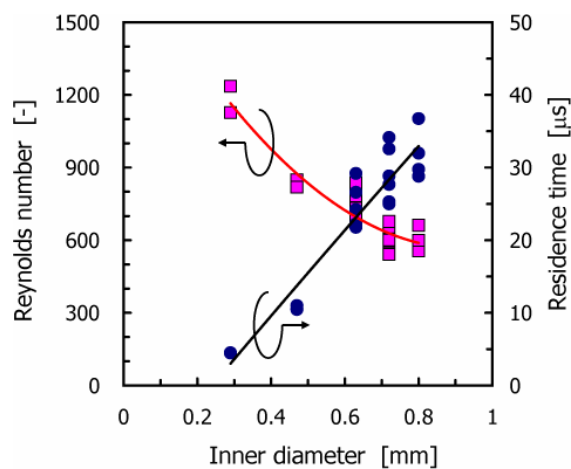


Fig. 5 Reynolds number and residence time with respect to capillary diameter. Conditions: see Fig. 4

からよく調べられており、実測された  $H_{\beta}$  線の半値幅から電子密度を直接対応付けることができる[10]. マイクロプラズマの場合、前駆体の生成を担っている電子の数密度は  $1-3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  となり、原料の  $\text{SiCl}_4$  より 1 桁以上濃度が高いことが特徴である. また、Ar の線スペクトル群から、アルゴン励起温度を求めることができる[9]. アルゴンの励起準位数密度が局所熱平衡に達していると仮定すれば、回転温度と同様、ボルツマンプロット法によって励起温度を推定できる. アルゴン励起線の遷移確率などのデータは、NIST のホームページから検索できる[13].

回転温度は励起レベルが低いためガス温度と平衡に達しやすく、回転温度からガス温度を一对一に対応付けることができる. 一方、アルゴン励起温度は電子温度との相関が強く、電子温度を推定する指標として利用されるが、厳密な議論には分光装置の波長校正をはじめ、アルゴンの脱・励起過程を詳細に考慮した衝突-輻射モデルの構築が不可欠である[9-10]. ここでは、アルゴン励起温度は、電子温度の変化を捉えるためのパラメータと考えることができ

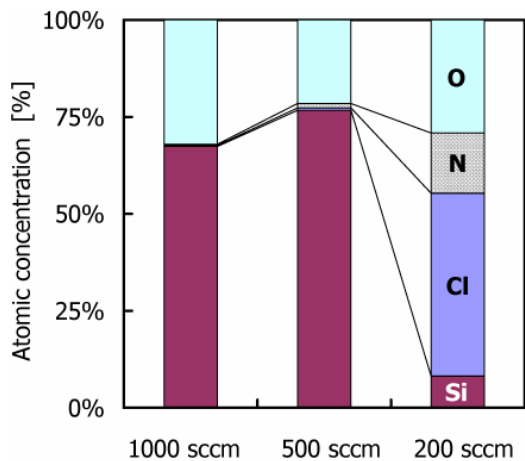
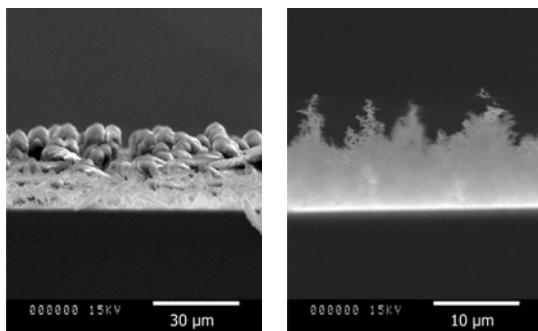


Fig. 6 Dependence of residence time on products composition:  $\text{SiCl}_4$ : 20 ppm,  $\text{H}_2$  10000 ppm, 10-20 W



(a)  $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  (b)  $1000 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

Fig. 7 Cross-section view of as-deposited products.  $\text{SiCl}_4$ : 20 ppm,  $\text{H}_2$  10000 ppm, 10-20 W

る. アルゴン励起温度は、水素濃度を高めるほど (0%-1%), 5000 K から 4000K へと低下する傾向が見られた. すなわち、水素分子を解離させるために電子はエネルギーを失い、水素を添加するほどプラズマの維持が困難になることを示している. 代表的な実験条件とプラズマパラメータ、計測方法を Table 2 にまとめた.

## 5 シリコンナノ粒子の合成

### 5.1 滞留時間が粒子性状におよぼす影響

微粒子合成において最も重要なパラメータの 1 つである滞留時間を変化させ、合成された物質の性状を調べた. Fig. 6 はアルゴン流量を 200, 500, 1000  $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$  と変化した場合の生成物の元素分析結果である (電子プローブマイクロアナライザー: JXA-8200, JEOL). Fig. 7(a) - 7(b)には Si 基板に捕集した生成物の断面 SEM 像 (S-800, HITACHI) である. 元素分析の結果によれば、アルゴン流量が  $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  の場合、生成物には多量の塩素と窒素が含まれていることがわかる. Fig. 8 に示した FT-IR の吸収スペクトルには、塩化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) を示す  $3155 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1410 \text{ cm}^{-1}$  付近に強い吸収が確認された. アルゴン流量が  $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  の場合、プラズマからの発光にも NH ( $336 \text{ nm}$ ) の強い発光スペクトルが観察された. 発光効率が高い  $\text{N}_2$  や O の発光が全く確認されていないため、NH 発光の起源となる窒素は、空気の漏れではなく配管の残留ガスに起因した不純物と思われる. 詳細な反応経路は不明であるが、 $\text{SiCl}_4$  を水素で還元したときに生じる  $\text{HCl}$  と、不純物である  $\text{NH}_3$  ラジカルとの反応により、塩化アンモニウムが生成されたと考えられる. アルゴン流速が

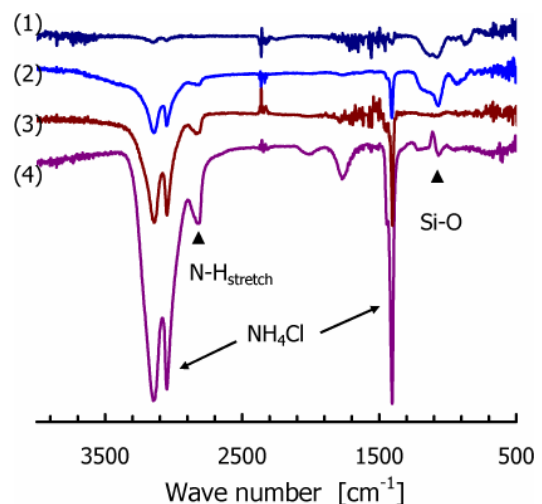


Fig. 8 FT-IR Spectra of samples:  $\text{SiCl}_4$  20 ppm, (1) Ar 1000 sccm- $\text{H}_2$   $10^4$  ppm, (2) Ar 500 sccm- $\text{H}_2$   $10^4$  ppm, (3) Ar 200 sccm- $\text{H}_2$   $2 \times 10^4$  ppm, (4) Ar 200 sccm- $\text{H}_2$   $10^4$  ppm

500, 1000 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> の場合, 生成物の主な構成元素は Si で, N および Cl はほとんど検出されていない. 25 - 30% に相当する O も検出されたが, これは, 実験後サンプルを空気に晒すことによってシリコンが酸化されるためである. 不純物に起因した NH (336 nm) の発光強度も, ガス流量とともに大きく低下した. また, Fig. 7(b) に示した電子顕微鏡写真からも, 滞留時間が短ければパウダー状の物質が合成されていることがわかる.

### 5.2 発光分光分析によるシリコン蒸気の相対数密度推定

Fig. 6, 7 に示した結果から, 滞留時間が短いほどシリコン微粒子が合成されやすいことが明らかになった. このことを詳しく調べるために, Si (288 nm) と Ar (750 nm) の発光強度比から, マイクロプラズマ中の原子状シリコンの数密度を推定した. ここで, 原子状シリコンの数密度は次の関係で表される.

$$N_{Si} = C \frac{I_{Si(288\text{ nm})}}{I_{Ar(750\text{ nm})}} N_{Ar} = C \times N_{Si}' \quad (3)$$

$N$ ,  $I$  はそれぞれ原子の数密度, 発光強度,  $N'$  は相対数密度を示す. 係数  $C$  は, 装置感度, 電子エネルギー分布, 電子-原子衝突断面積などのパラメータによって決まる係数である. 厳密には, 化学反応や消光過程も含めた各化学種の粒子バランスを考えなければいけないが, 相対的な原子密度変化を表す簡便な指標として, プラズマ分光では(3)式が多用される [14]. (3)式に基づき, 初期 SiCl<sub>4</sub> に対して  $N_{Si}'$  をプロットした結果を Fig. 9 に示す.

アルゴン流量が 1000 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> の場合, 初期 SiCl<sub>4</sub>

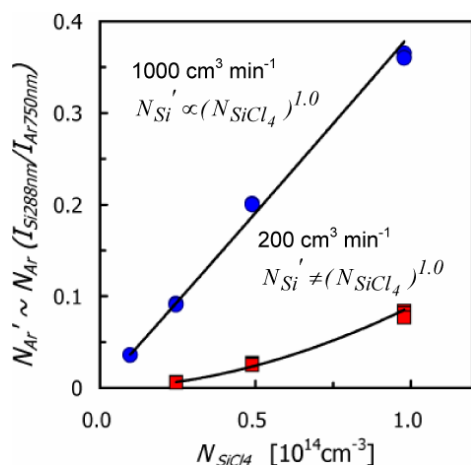


Fig. 9 Relative concentration of atomic silicon in microplasma reactor estimated by actinometry method. ■: Ar 200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, ●: Ar 1000 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. H<sub>2</sub> is 10<sup>4</sup> ppm

濃度にほぼ比例して  $N_{Si}$  は増加する. ここで, SiCl<sub>4</sub> の分解を担う電子の密度は約 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> であるのに対し, SiCl<sub>4</sub> の濃度は 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> 以下であることを考慮すると, 供給した SiCl<sub>4</sub> はマイクロプラズマ中でほぼ 100% 分解していることが示唆される. これは, 生成物に Cl (0.3% 以下) が含まれていないことから理解できる. 他方, アルゴン流量が 200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> の場合には,  $N_{Si}'$  は大きく減少する. これは, マイクロプラズマ中でシリコン数密度が低下していることにほぼ対応している. すなわち, 滞留時間が長くなると反応活性なマイクロプラズマ中で既に粒子成長が始まり, N や Cl を取り込みながら粒子が急速に成長していることが考えられる. Fig. 10 はアルゴン流量 1000 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> の時に得られたサンプルの TEM (JEOL, JEM-3010) 観察結果である. この結果から, 単一分散ではないものの, 直径 3 - 15 nm の微結晶シリコンの存在を確認することができる. それぞれの粒子は明瞭な輪郭を示しており, これらの微粒子が基板上ではなく, 気相で生成されていることを示している. 粒子の直径が 10 nm 以上に成長すると, 結晶面に依存した特長的な形状を示すようになる. Fig. 10(c) において粒子が六角形にみえるのは, Si(111) に囲まれた正八面体を投影して観察しているためである. Si(111) は表面エネルギーが最も小さく熱力学的に最も生成されやすい. 一方, Fig. 10(d) に示すような多結晶シリコン粒子も合成された.

### 6 結言

マイクロ空間で高密度反応性プラズマを形成し, SiCl<sub>4</sub> を原料として粒径 3-15 nm のシリコンナノ粒子を気相で連続合成できることを実証した. 発光分光分析の結果, 電子密度は約 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>, 励起温度は約

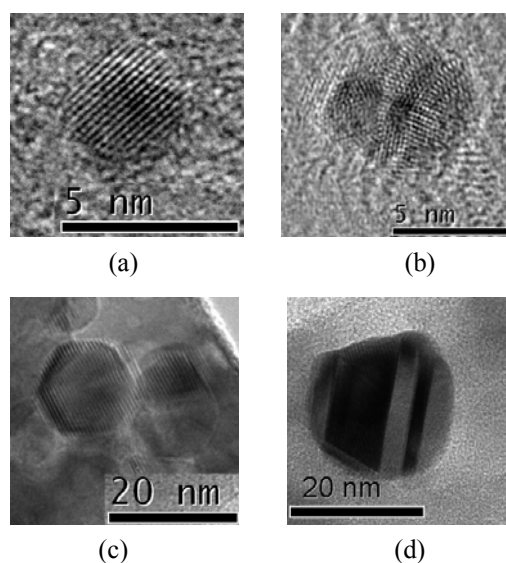


Fig. 10 High resolution TEM micrograph showing silicon nanocrystals of 3-15 nm

5000 K, ガス温度は 1500K であることが推定され, 高密度非平衡プラズマが形成されていることが確認できた. また, マイクロプラズマ中の Si 原子数密度 (相対値) は滞留時間が長くなるほど減少し, マイクロプラズマ中で Si 原子が消費されていることが分かる. このとき, 堆積物は粒径が 10  $\mu\text{m}$  まで成長した粗粒子が得られた. 一方, 滞留時間を短く (10  $\mu\text{s}$  以下) にすることでプラズマ中の Si 原子密度を高く保ち, パウダー状の物質を合成できることがわかった. TEM による観察結果では, 滞留時間が短い条件で 3-15nm の Si 微結晶が観察された. このことから, マイクロプラズマの中で結晶核を生成させないことが, 微粒子合成の条件である. すなわち, 核生成はプラズマプルームの後流で生じており, 主に拡散律速により微結晶が成長しているものと考えられる. ただし, 大気圧では化学種の拡散は遅く, 対流による反応性気体の混合促進, およびクウェンチング過程が結晶核生成・成長に甚大な影響を及ぼす.

### 謝辞

本研究は, 文部科学省特定領域研究「プラズマを用いたマイクロ反応場の創成とその応用 (マイクロプラズマ): H16 年~H17 年」(No.16040207) の助成を受けて行われた. 材料評価では, 埼玉大学, 機能材料工学科, 白井肇助教授に甚大なご協力を得たことを付記する.

### 参考文献

- [1] <http://plasma.kuee.kyoto-u.ac.jp/tokutei429/>
- [2] Girshick S. L., Rao N. P. and Kelkar M., "Model for ion-induced nucleation based on properties of small ionic clusters", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14**(2) (1996), 529-534.
- [3] Mangolini L., Thimsen E. and Kortshagen U., "High Yield Plasma Synthesis of Luminescent Silicon Nanocrystals", *NANO LETTERS*, **5-4** (2005), 655-659.
- [4] Xuegeng L., Yuanqing H., Talukdar S. S. and Swihart M. T., "Process for Preparing Macroscopic Quantities of Brightly Photoluminescent Silicon Nanoparticles with Emission Spanning the Visible Spectrum", *Langmuir*, **19** (2003), 8490-8496.
- [5] Makimura T., Mizuta T. and Murakami K., "Laser Ablation Synthesis of Hydrogenated Silicon Nanoparticles with Green Photoluminescence in the Gas Phase", *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002), L144-L146.
- [6] Von Engel, A., *Ionized Gases* (1955), Chapter 7, Oxford press.
- [7] 本多侃士, 気体放電現象 第 19 版 (1987), 第 4 章, 東京電機大学出版局.
- [8] 電気学会, 放電ハンドブック 改訂 3 版 (1980), 233-237, オーム社.
- [9] 山本学, 村山精一, プラズマの分光計測 (1995), 学会出版センター.
- [10] Griem H. R., *Plasma Spectroscopy* (1964), Chapter 14, McGraw-Hill, New York.
- [11] Nozaki T., Miyazaki Y., Unno Y. and Okazaki K., "Energy Distribution and Heat Transfer Mechanisms in Atmospheric Pressure Non-equilibrium Plasmas", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34-23** (2001), 3383-3390.
- [12] Nozaki T., Unno Y. and Okazaki K., "Thermal Structure of Atmospheric Pressure Non-equilibrium Plasmas", *Plasma Sources Sci. Technol.*, **11** (2002), 431-438.
- [13] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/>
- [14] Cobarn J. W. and Chen M., "Optical emission spectroscopy of rective plasmas: A methode for correlating emission intensities to reactive particle density", *J. Appl. Phys.*, **51** (1980) 3134-3136.