

CVD超微粒子の粒径評価に関する一考察

A Study on size measurement of CVD Ultrafine Particles

山 本 英 夫*

Hideo YAMAMOTO

1. は じ め に

超微粒子の研究において、粒子の大きさを決定することは大変重要なことである。たとえば、一次粒子の粒径およびその分布、凝集粒子の粒径およびその分布を知ることが超微粒子の生成と制御の研究分野ばかりでなく、磁気テープをはじめとしてセラミックス焼結、光ファイバー、センサー、触媒など超微粒子の応用を考える場合に大変重要なことである。

ところで現在、超微粒子の粒径評価に利用されている粒度測定法は電子顕微鏡 (SEMまたはTEM) 写真によるものがほとんどである。直接、粒子を観察しながら粒径を評価できるので一番確かな方法であるとされているが、この場合、数100から1000個程度の粒子を計測しなければならない。画像解析装置を用いれば比較的容易に粒径を計測できるが、多くの場合、ノグスなどに頼らざるを得ないので、これは大変な作業である。何かもっと簡便な手法が開発されねばならない。

現在、サブミクロン (1~0.1 μ m) 以下の小さな粒子の粒径測定が可能な粒度測定法としては電子顕微鏡法のほかに、光またはX線散乱法、動的光散乱 (光子相関) 法、遠心沈降法などがある。気相中の粒子の粒度測定法としては拡散法、凝縮法 (CNC)、電気泳動法 (DMA) などが確立されており、それぞれの特徴に従った利用がなされている。また、最近ではSF³ (Sedimentation Field-Flow Fractionation) といった沈降場と粒子の拡散を利用した粒度測定装置も開発されている。しかし、これらの方法はいまだ確立されたものではなく、また、得られる粒径の物理的意味も個々に異なっているので、超微粒子の粒径測定に利用する場合にはその目的に応じて測定法および機種を選択には十分な注意を払う必要がある。この点については、今後、共通試料を用いてこれらの方法・装置の総合的な比較検討をすることが必要である。

しかしながら、現段階でそれぞれの粒度測定法に種々

の問題が含まれているとはいえ、粒子径の相対的な差を論ずる場合には、同一装置で得られた結果を用いればある程度の意味ある比較が出来ると考えられる。たとえば、光透過式遠心沈降法では吸光係数やブラウン運動の影響など種々の問題はありますが、現在、0.02ないし0.01 μ mまでデータが得られる機種がいくつか市販されている。これらの装置から得られる結果には、多かれ少なかれある種のバイアスがかかっているものと思われるが、何種類かの超微粒子 (超微粉体) の大きさや分布の形を短時間で比較したり、電子顕微鏡の観察結果と組み合わせて凝集状態を論ずる場合、ある程度有効な手段であると期待される。

そこで、著者らは気相合成法 (CVD) で生成させた窒化珪素および二酸化チタンの超微粒子を光透過式遠心沈降法粒度測定装置 (SKA-5000:セイシン) で粒度測定した結果を電子顕微鏡観察結果と比較検討してみた。

2. 窒化珪素超微粒子の粒径

四塩化珪素とアンモニアの反応系で窒化珪素の超微粒子を気相合成法で生成させ、光透過式遠心沈降法粒度測定で粒径の反応ガス濃度依存性を検討してみた。反応装置の概略を図1に示した。四塩化珪素とアンモニアのガ

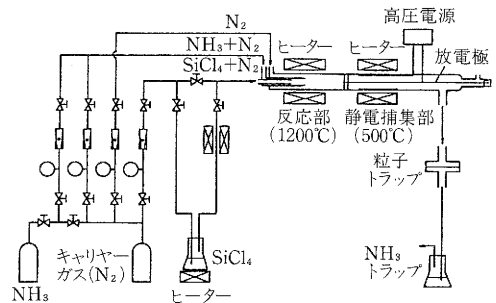


図1 窒化珪素超微粒子生成装置の概略

*東京大学生産技術研究所 第4部

研 究 速 報

スは窒素ガスをキャリアとして三重管の一番内側と二番目の管から導入され、合流したところで反応し粒子を生成する。生成した粒子は一番外側から導入された窒素ガスにシースされて2~3mmのビーム状の流れとなって管中心部を捕集部に向かって流れる。捕集部では粒子はコロナ荷電され直流電界により捕集管内壁に静電沈着する。反応温度は1200°Cに固定し、反応部における四塩化珪素の濃度を変えて粒子生成を行った。その際、アンモニア/四塩化珪素=6と反応ガスの濃度比を常に一定にした。なお、この反応系では塩化アンモニウム粒子が副生するので捕集温度をその昇華温度(340°C)より高い500°Cにして副生粒子の混入を避けた。この方法により生成した窒化珪素超微粒子だけをほぼ完全に回収することができた。

図2に生成した窒化珪素超微粒子のTEM写真の一例を示した。粒径が数10nmの、大きさがよく揃った(と見える)粒子群である。この粒子を光透過式遠心沈降法で測定して得られる粒度分布(重量基準)が図3である。分散媒には精製水を用い、粒子を超音波分散器を用いて分散し、分散時間を種々変えて得られた結果のうち最も小さい分布になったのがこの図である(分散時間:20分)。他の分散条件では図4のようなバイモーダルな分布となり、まだかなりの凝集粒子があるものと思われた。したがって、以後図3のようなきれいな分布になったと

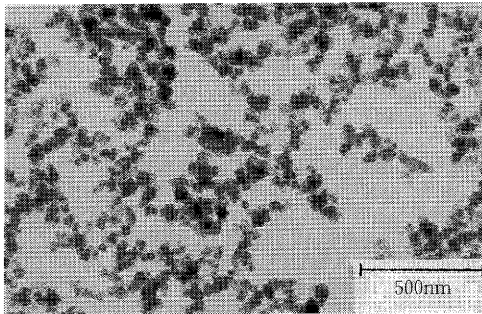


図2 窒化珪素粒子の電顕写真

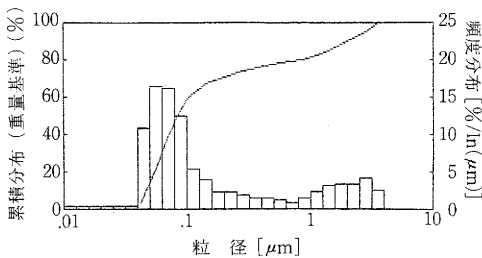


図4 試料の分散操作が十分でない測定結果

きの結果を完全分散状態として採用した。図3の測定結果からこの粒子の重量平均径0.07μmを得た。

図5は反応ガス濃度がかかなり高い条件で生成させた粒子のTEM写真である。図2に比べるとかなり大きな粒子が観測される。この粒子を沈降法で測定した結果が図6である。図3に比べると分布はかなり大きいほうにずれている。重量平均径も0.15μmと大きく、TEM観察と対応しており、測定結果にある種のバイアスがかかっているにしても沈降法の測定結果で生成粒子の大きさを比較することが可能であると考えられる。

図7はこの測定方法で得られた結果を基に粒子径の反応ガス依存性を検討した結果である。横軸は四塩化珪素の反応部における濃度、縦軸は重量平均径である。生成粒子径は反応ガスである四塩化珪素濃度の約1/3乗に比例している。この次数がどのような意味を持つのか定かではないが、たとえば、凝集支配機構を仮定し得られる粒径の反応ガス依存性の次数0.4¹⁾とほぼ一致する。

3. 二酸化チタンの凝集粒度分布

次にTTIP (Ti (iso-OC₃H₇)₄) を加水分解して得られる二酸化チタン超微粒子の粒度測定を試みた。

図8はTTIP濃度4.44% (H₂O/TTIP=10.5)、反応温度170°Cで生成した二酸化チタンの粒子のTEM写真で

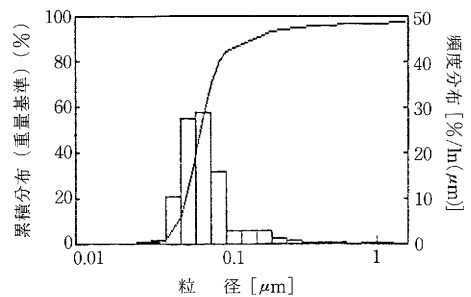


図3 遠心沈降法による窒化珪素粒子の粒度分布

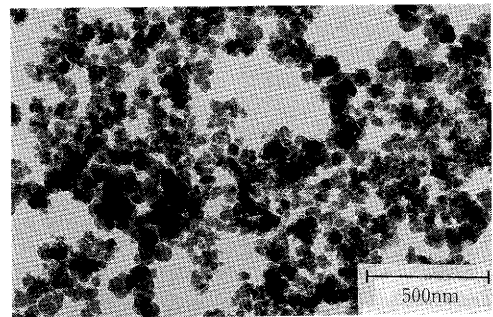


図5 窒化珪素粒子の電顕写真

ある。粒子はほぼ球形である。これらの粒子をノギスで計測した結果と沈降法で測定した結果を比較したのが図 9 である。TEM計測粒子数は約300で、計測結果は重量基準に換算して表示してある。沈降法による分布は粒径の大きい領域で多少尾を引いているものの、分布の形および平均粒径はよく一致している。図10は反応温度を240°Cにした場合に生成する粒子のTEM写真であり、図11はその粒度測定結果である。TEMによる測定結果と沈降法による結果はやはり比較的良好に一致している。

図12は310°Cの反応温度で得られた粒子のTEM写真であり、図13はその粒度測定結果である。これまでの測定結果と異なりTEMと沈降法の測定結果の間にはかなりの差が見られる。図12のTEM写真でみ限り粒子の形状はこれまでのものと異なり凝集体と思われる粒子がかなり含まれているが、写真だけでは重なっているのか凝集粒子なのか即座には判定し兼ねる。図13のTEMの粒径分布は、粒子が凝集していないと見なして、つながって見える粒子もそれぞれ単一粒子として計測した結果である。そこで凝集体と思われる粒子の粒径を構成粒子の投影面

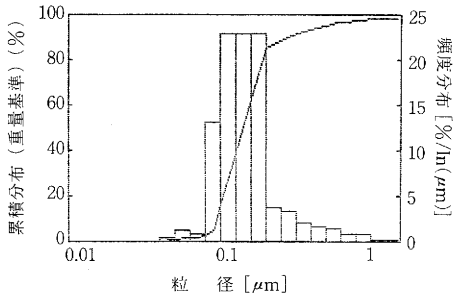


図 6 図 5 の粒子の沈降粒度分布

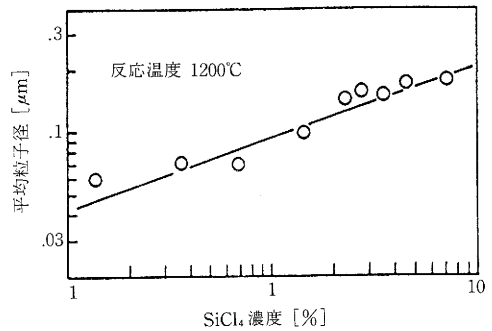


図 7 反応ガス濃度と生成窒化珪素粒子径の関係

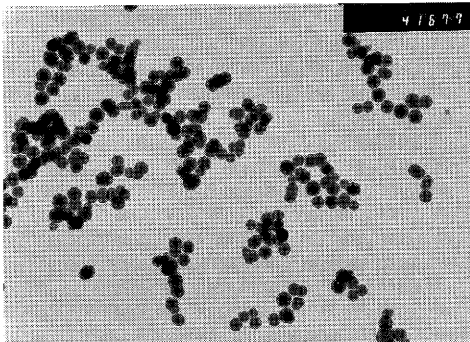


図 8 二酸化チタン粒子の電顕写真 (180°Cで生成)

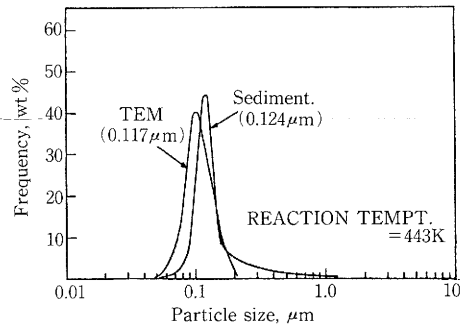


図 9 図 8 の粒子のTEMと沈降法の比較

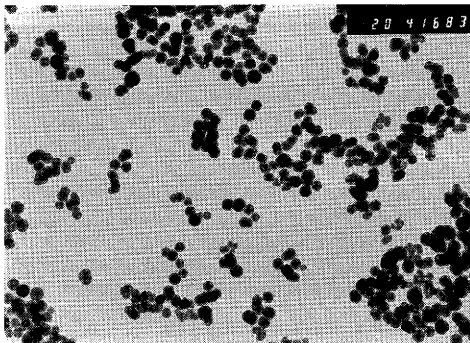


図10 二酸化チタン粒子の電顕写真 (240°Cで生成)

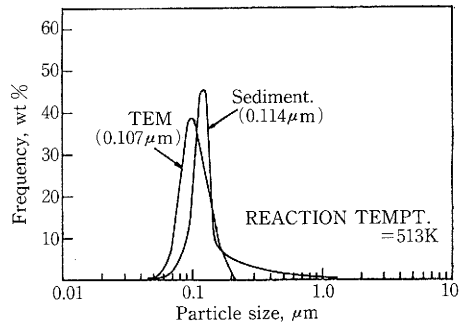


図11 図10の粒子の粒度測定結果の比較

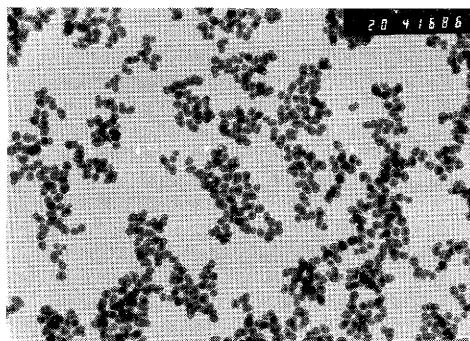


図12 二酸化チタン粒子の電顕写真 (310°Cで生成)

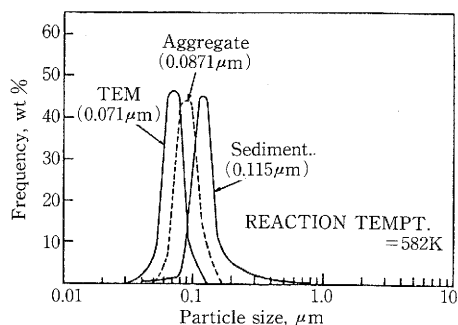


図13 図12の粒子の粒度測定結果の比較

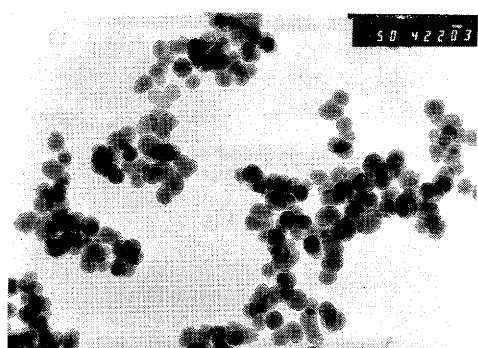


図14 二酸化チタン粒子の電顕写真 (415°Cで生成)

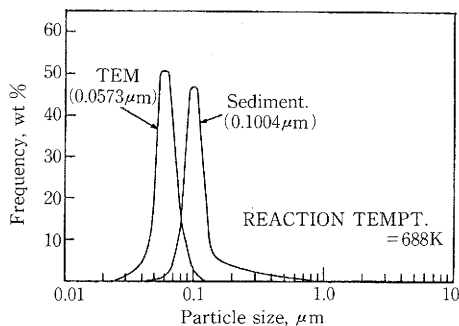


図15 図14の粒子の粒度測定結果の比較

積の総和と同じ面積を有する円の直径に換算して修正したのが図13の点線である。分布は沈降法で得られた結果にかなり近づいている。この結果はTEM写真では重なっているのか凝集しているのか判断できないような凝集粒子の存在を確認するために、TEMと沈降法で得られる結果を比較することが有力な手段であることを示唆している。ちなみに、反応温度を415°Cとして得られた粒子のTEM写真が図14である。やはり凝集粒子がかなり含まれているように見えるが、写真だけでは凝集粒子であるのかどうか判断できない。これについて、TEMによる粒度測定結果と沈降法による結果と比較したのが図15である。比較結果は凝集粒子の存在を示唆している。

4. おわりに

以上、光透過式沈降法で得られる超微粒子の粒度測定結果について、TEMで観察される粒径と比較することによりその有用性を検討した。光透過式遠心沈降法には吸光係数やブラウン拡散の影響など問題は種々あるが、相対的な粒径差を論ずる場合には有効であると期待される。

また、ブラウン拡散の影響については遠心加速度を大きくするとともに沈降距離を極めて小さくすることで、吸光係数の問題については適当な超微粒子を用いて修正することで対応できるものと考えられるので、これによって光透過式遠心沈降法の測定値はかなり信頼性のあるものにできると期待され、現在、種々検討しているところである。

謝 辞

二酸化チタン超微粒子の生成ならびにその粒度測定に関しては、Dr. F. Kirkbir (Middle East Technical University, Ankara, Turkey; 昭和63年東京大学工学部化学工学科で工学博士(課程)を取得)氏に御協力を頂いた。紙面を借りて謝意を表します。

(1989年2月1日受理)

参 考 文 献

- 1) 小宮山 宏:「超微粒子製造の反応工学」"超微粒子" P. 111; 日本化学会編(1985)