

熱CVD法で生成した窒化珪素超微粒子の高温静電捕集 High Temperature Electrostatic Precipitation of CVD Ultra-Fine Particles of Silicon-nitride

山 本 英 夫*・野 村 剛 志*
Hideo YAMAMOTO and Tsuyosi NOMURA

1. は じ め に

近年、超微粒子が話題になりその研究があちこちで盛んに行われるようになってすでに久しい感がある。超微粒子の製造方法は、プラズマや誘導電氣を利用した蒸発・凝縮法などの物理的な方法にしる、熱CVDをはじめとした各種の気相合成法(Chemical Vapor Deposition, CVD)や液相合成法などの化学的な方法にしるその手法はほぼ出そろった。それぞれの方法はいまだ確立されたわけではなく現在盛んに研究が進められているところであるが、超微粒子の研究はすでに工業的応用技術を開発する段階に入ったといえる。センサーなどをはじめとした薄膜製造などのような直接的加工は別として、超微粒子を工業材料として大量に製造し利用するためには超微粒子を、その集合体すなわち超微粉体として取り扱う技術(ハンドリング技術)の開発が不可欠である。

超微粉の製造工程に不可欠なものなかに製品の回収(分離、捕集)工程がある。ところで超微粉の製造はなにも今に始まったわけではなく古くは東大寺の墨の製法が有名である。これはたくさんの灯明からでるス(カーボンブラックの超微粒子)が壁等に沈着したものをハケなどで回収し、にかわで固めたものである。現在でも製法はともかくとしてできた超微粉の回収方法はあまり進歩がなく東大寺の墨と原理的には同じである。すなわち、できた超微粉体は、気相中(場合によっては液中)に分散しており、この中から超微粉体を分離するにはフィルターなどは適当ではなく、もっぱら拡散・熱沈着の方法を利用することが多い。

一般に、気相あるいは液相に分散した粒子を分離回収するには各種エネルギー場において生ずる粒子・媒体間の相対運動を利用して粒子の選択的捕集を行う。相対運動を起こさせる要因としては、粒子の慣性およびブラウン拡散運動と、重力、遠心力、熱泳動力、静電気力などが挙げられる。このうち超微粒子に有効なものはブラウ

ン拡散、熱泳動力と静電気力である。なかでも静電気力による粒子の移動速度は、条件にもよるが図1**に示したように他の要因に比べて2桁以上も大きく、超微粒子の制御には大変有効であり、今後これを利用した新しい技術の開発が期待されている。

この研究は気相合成法による超微粒子の製造工程において静電気力を用いて目的粒子のみを回収する技術を開発することを目的としてスタートした。まだ十分な結果は得られていないが興味ある知見が得られつつあるのでその途中経過を報告する。

2. 副生粒子をとともう反応系からの目的粒子の回収

窒化珪素(Si₃N₄)をはじめとしてBN, AlN, ZrN, TiN, VNなどの金属窒化物の超微粒子の合成法の一つに金属塩化物とNH₃の気相反応法がある。この方法では

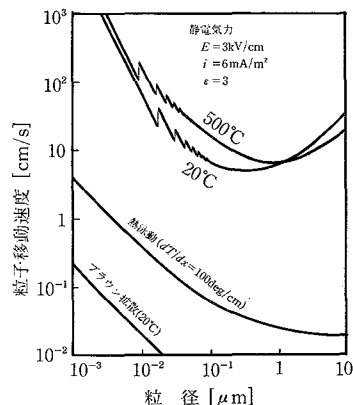


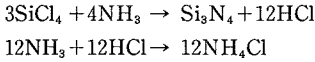
図1 粒子の移動速度 (1気圧の空气中)

**図中の熱泳動力の曲線は便宜上、Derjaguinの式¹⁾のみで計算した。しかし、この式はKnudsen数が小さい範囲で成立つものでKnudsen数が大きい、すなわち粒径の小さい範囲ではWaldmannの式²⁾を用いるべきであるが、いずれにしても図中の曲線よりは小さい値となる。

*東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報

高純度で粒径が0.01~0.1 μ mの比較的粒度のそろった超微粒子が得られる。ところが、反応はNH₃過剰条件で行われるので次の例に示すような反応により、NH₄Clが副生する。



NH₄Clは常温では固体粒子であるのでフィルターや熱沈着法で目的粒子を回収する場合、副生粒子であるNH₄Clも同時に回収されてしまう。NH₄Clは337.8°Cで昇華し気体になるので回収後340°C以上に加熱すればNH₄Clを除去することができる。実際にG.TE/シルパニア(U.S.A)ではSi₃N₄微粉の製造にこの方法を実施しているようである³⁾。しかし、高温下で目的粒子のみを直接回収すれば高純度の製品が回収できる。現在、高温で使用可能な繊維層フィルターも存在するものの、目づまりや繊維層からの粒子の回収が容易ではないので不適當である。また、熱沈着法では沈着面を高温にしなければならず温度勾配を大きく取りにくいので制御がむずかしい。静電場なら温度に支配されずに設定できるので目的粒子のみの回収が可能になると期待される。そこでこの研究ではSiCl₄/NH₃の反応を例にとり静電気力による窒化珪素超微粒子の分別回収を試みた。

3. 実験の概要

装置の概要を図2に示した。SiCl₄とNH₃ガスはN₂ガスをキャリアとしてそれぞれ三重管の一番内側と二番目の管に導入され、合流したところで反応する。反応温度は1200°Cとした。この温度で生成する窒化珪素粒子はアモルファスであると思われる。外側の管にシースガスとしてN₂を導入した。これは生成した粒子が反応管内壁に拡散沈着することを防止するとともに、静電捕集部の中心にある放電極の近傍に粒子を輸送し、効率よく荷電させるためである。実際に生成した粒子は反応管の中心部をビーム状(直径2~3mm)に流れているのが観察され

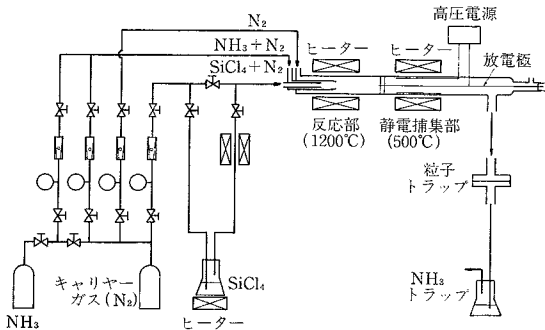


図2 実験装置の概要

た。静電捕集部は当初は直流コロナ放電方式を採用したので、中心の放電極として0.5mmの白金線を用い、捕集電極の内側には回収された粒子の沈着位置による粒度分布の違いを観察するために、長さ40mmの石英製の円筒をガス流れ方向に直列に多数個設置した。捕集温度は比較のため、常温と500°Cの高温とした。

4. 高温反応ガス中のコロナ放電特性

微粒子の静電捕集の原理はコロナ放電によって単極荷電された粒子が電界からクーロン力を受けてガス中を移動し捕集電極に沈着捕集されるというものである。その性能を左右する重要なファクターは安定なコロナを発生させ、粒子を効率よく単極荷電することである。コロナ放電特性は温度、圧力などのガスの状態および組成に著しく影響される。また荷電粒子が電界に存在すると、いわゆる空間電荷効果(Space Charge Effect)により放電特性が変動する。

一般にガス温度が高いとコロナ開始電圧は低くなるがそれと同時にコロナ電流密度が急激に上昇し火花開始電圧も低下するので、安定したコロナ放電領域が狭くなり粒子の荷電制御が難しくなる。図3は放電特性の実測値である。放電極線0.5mm、捕集極内径26mmの同軸円筒電極をもちい、常圧のN₂ガス雰囲気中で直流電圧(放電極が負)を印加した場合である。温度が高くなるとコロナ電流は急激に増大しコロナ開始電圧と火花電圧の間隔が近似し印加電圧の制御範囲が大変狭くなっているものの、500°Cでも一応安定なコロナが得られている。しかし、実際の反応ガス中にはN₂ガスのほかに未反応のNH₃ガスをはじめとしてHCl、NH₄Clガス等が存在するので放電特性はかなり複雑になると予想された。NH₃/SiCl₄の体積流量比が6、キャリアのN₂ガスがトータルで全体の99%の反応系で直流コロナ放電をさせたところ、500°Cの高温下ではすぐに火花放電に移行してしまい安定したコロナ放電は得られなかった。

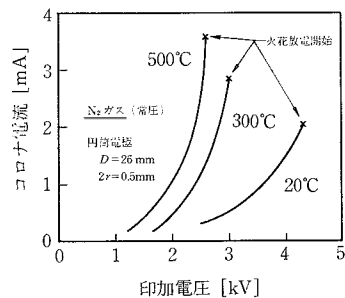


図3 直流放電によるコロナ放電特性(N₂ガス中)

研 究 速 報

そこで、高温かつ過酷なガス組成でも比較的安定してコロナが発生する交流放電方式を採用することにした。放電極として石英ガラスで被覆絶縁された白金線のまわりにピッチ 2 mm で白金線をコイル状に巻いた二重電極を試作した。この電極間に高周波高電圧を印加すると浴面放電によって石英ガラス表面にコロナが発生する。これにグリッドをかけて直流電界を印可するとグリッドの外周近傍に正ないし負の単極性イオンが取り出せる。したがって、この近傍に生成粒子を導入すれば粒子は単極に荷電され、直流電界によって半径方向に移動し捕集電極に沈着する。放電極に印加した高周波電圧は 10kHz、10kV (P-P)、放電・捕集電極間の直流印加電圧は 0.3~1.5KV とした。グリッドの極性はマイナスにしたので粒子は負に荷電され陽極捕集電極に沈着する。図 4 は反応中の電流・電圧特性の経時変化の一例である。初め N₂ ガスのみを流しイオン電流が安定したところで NH₃ ガスについて SiCl₄ ガスを導入した。反応ガス導入後もガス組成に応じて安定したイオン電流が得られている。SiCl₄ ガス導入後イオン電流がいったん下がってから徐々に増加しているのは荷電粒子による空間電荷効果と捕集電極沈着粒子による電界勾配の変化によるものと考えられる。いずれにしてもガス組成が変わっても安定なコロナ電流

が得られ、かつ荷電粒子駆動用の直流印加電圧がまったく変動しないのでこの種の反応系から生成粒子を分別捕集するには有効な方法であると考えられる。

5. 窒化珪素粒子の分別捕集

図 5, 6 は電極に捕集された粒子の沈着状態を示す写真である。反応条件は前述と同じで直流印加電圧は 0.38kV である。沈着粒子量は円周方向にほぼ均一で流れ方向に分布があった。図 6 の左から 5 番目 (左が上流) の石英管には粒子は全く沈着して、この手前まででガス中の粒子はほぼ完全に回収されている。

図 7, 8 は沈着回収された粒子の X 線回折図 (ガイガーフレックス RADB; 理学電機) である。図 7 は捕集部のガス温度がほぼ室温の状態での静電捕集された粒子の分析結果であるが、(110) をはじめとして NH₄Cl 粒子の各結晶格子面の回折ピークが現れており明らかに副生粒子である NH₄Cl が同時に回収されていることがわかる。それに対して図 8 は 500°C で捕集した粒子の分析結果である。常温捕集でみられた NH₄Cl のピークはなく、アモルファス特有の回折パターンであり、目的粒子であるアモルファス窒化珪素のみが回収されていることを示している。

6. 生成粒子の粒径および粒度分布

図 9 に静電捕集した粒子の電子顕微鏡写真 (TEM) の一例を示した。これで見える限り粒径のよくそろった数 10nm の粒子群である。通常このような微細粒子の粒径を決定するにはノギスなどで数 100 から 1000 個程度の粒子を計測しなければならない。これは大変な作業である。

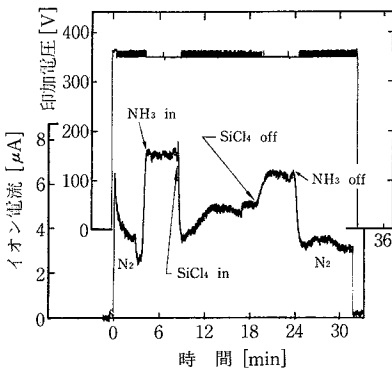


図 4 交流放電方式による放電特性の経時変化 (500°C, 反応ガス中)

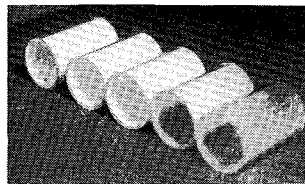


図 5 捕集粒子の沈着状態

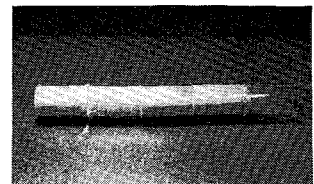


図 6 捕集粒子の沈着状態 (左側が上流)

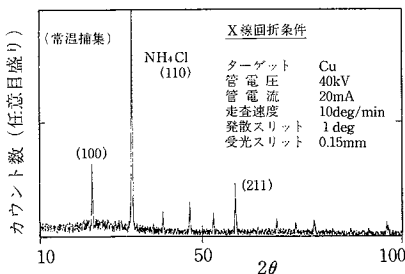


図 7 捕集粒子の X 線回折図 (常温捕集)

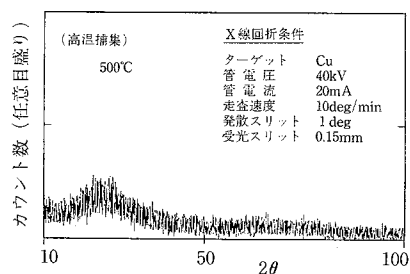


図 8 捕集粒子の X 線回折図 (高温捕集; 500°C)

研究速報

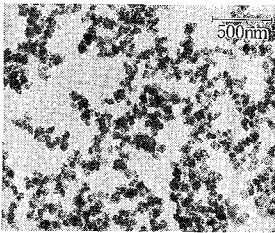


図9 捕集粒子の電子顕微鏡写真(TEM)

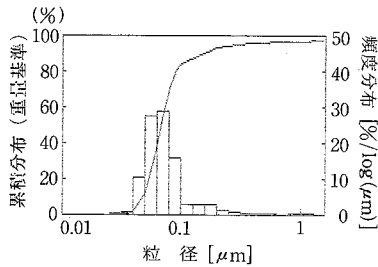


図10 図9の粒子の粒度分布

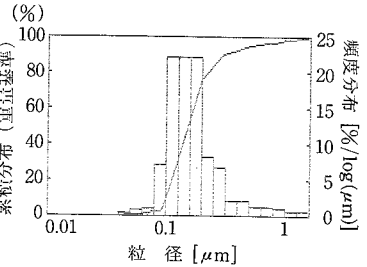


図13 図6の左から1番目の石英管(最上流側)に沈着した粒子の粒度分布

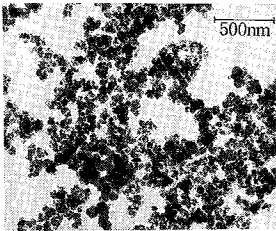


図11 捕集粒子の電子顕微鏡写真(TEM)

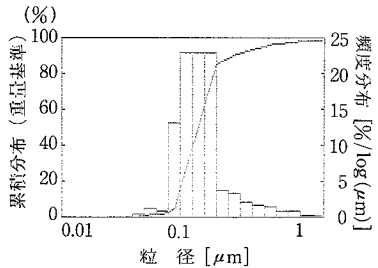


図12 図11の粒子の粒度分布

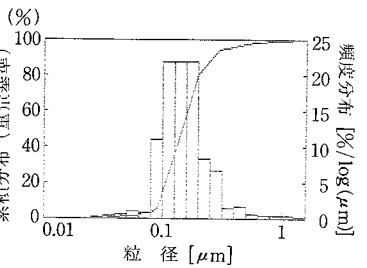


図14 図6の左から3番目の石英管に沈着した粒子の粒度分布

そこで試みに光透過式遠心沈降法粒度測定装置(SKA5000:セイシン企業)で粒度測定してみた。その結果が図10である。得られた分布は重量基準であり、メディアン径(50%重量平均径)は $0.07\mu\text{m}$ である。この値は吸光係数等の問題があり絶対値としては採用できないが、相対値として他の粒子群との差を論ずる場合には意味ある比較が出来る。図11は反応ガス濃度を図9の条件の10倍にした時に得られた粒子のTEM写真である。図9の写真と比べると明らかに大きな粒子が生成していることがわかる。これをSKA5000で測定した結果が図12である。粒度分布は図10に比べてかなり大きいほうにずれ、メディアン径が $0.15\mu\text{m}$ と大きく、電顕写真と対応している。

図13~14は図6で示した捕集用石英管のうち左から1番目と3番目に捕集された粒子の粒度測定結果である。両者とも同じ分布をしており、粒子径の差による沈着位置の違いがないことを示している。この結果は電気泳動度が図1に示されるように粒径に依存することと矛盾しているように見えるが、本実験で用いた装置は荷電ゾーンと泳動ゾーンが一体になっているからであり、もし荷電ゾーンと泳動ゾーンを分離した装置にすれば粒子の沈着位置の粒径依存性が観測されるものと思われる。

7. おわりに

以上、CVD超微粒子の静電分別回収技術の開発の途中

経過を報告しその可能性を示した。この研究はまだ始まったばかりであり、定量的検討を含め実用化にはまだまだ解決すべきことが多々ある。現在、前節で述べた粒度測定結果の絶対的評価法をはじめとして、反応条件(温度、ガス濃度、滞留時間...)による生成粒子の粒径制御、粒子の荷電効率の定量的検討などを進めているところである。また、粒子をさらに効率よく荷電し粒径選別(静電分級)をも可能にする荷電・捕集方式の検討も行っている。

謝 辞

この研究を進めるにあたり、昭和62年度文部省科学研究補助金(一般研究(C):課題番号62550685)により研究費の一部を補助された。また、東京大学名誉教授、福井工業大学学長である増田閃一先生に種々の御指導、ご援助を頂き、実験の遂行にあたっては新堂浩一君、大久保藤和君の協力を得た。紙面をお借りして深く感謝の意を表します。(1988年1月5日受理)

参 考 文 献

- 1) Derjaguin, B.V. et al.: *J. Colloid Sci.*, 20, 555 (1965)
- 2) Waldmann, L. et al.: "Aerosol Science", Chapt. VI, Academic Press (1966)
- 3) Buljan et al.: U.S.P. 4,073,845,1978