副生粒子を伴う気相反応法超微粒子生成系からの 目的粒子の高温静電回収

山 本 英 夫*

Electrostatic Separation of CVD Ultrafine Particles at High Temperature

by

Hideo YAMAMOTO†

The feasibility of electrostatic precipitation at high temperature was demonstrated for the separation of the ultra-fine particles synthesized by thermally activated CVD (Chemical Vapor deposition) from the reaction gas stream. Silicon nitride particles were prepared from a $\text{SiCl}_4 / \text{NH}_3$ system at 1200°C . This process produces the NH_4Cl by-product which is a solid particle at normal temperature. Using the high temperature electrostatic precipitation method, it is expected that the Si_3N_4 product can be collected without the by-product (NH_4Cl) from reaction gas because the sublimation temperature of NH_4Cl is about 340°C . The new electrode system for corona discharge was developed because stable corona discharge was not obtained in the reaction gas atmosphere at high temperatures. The X-ray diffraction shows that the particles collected on the electrode at 500°C contains no NH_4Cl particle.

Key Words : Electrostatic Separation, High Temperature, CVD, Ultrafine Particle, Corona Discharge, Silicon Nitride

1. 緒 言

超微粒子の研究が盛んに行われるようになってからそろそろ10年になる。現在も、熱 CVD をはじめとして、プラズマやレーザーなどを利用した各種の製造技術に関する研究は多くの研究者によって進められているところであるが、超微粒子の工業的応用に関する研究、開発はいまだめばしいものが見あたらない。超微粒子なるが故に通常の粉体粒子にはない取扱上の難しさがあるからである。工業材料として超微粒子を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新たなハンドリング技術の開発が必要である。

ところで、超微粉の製造過程に不可欠なもののなかに製品の回収(分離、捕集)工程がある。現在、気相法で製造された超微粉体の回収には、もっぱら、フィルター捕集や回収壁への拡散・熱沈着の方法が利用されているようであるが、たいへん効率が悪い。

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、サブミクロン以下の(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、条件にもよるが他の要因に比べて2桁以

昭和63年10月6日受付

* 東京大学生産技術研究所 (〒106 港区六本木 7-22-1)

TEL 03-402-6231 内線 2434

† Institute of Industrial Science, University of Tokyo,
Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106

上も大きく、超微粒子の運動制御には大変有効であり、今後これを利用した新しいハンドリング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製造において静電電力を用いて粒子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。ところで、反応系によっては副生粒子を伴う場合もある。この場合、いったん副生粒子混在のまま目的粒子を捕集し、そのあとで副生粒子を除去するのがこれまでの方法ようであるが、これでは気相合成法の特徴である高純度の超微粒子は得難い。そこで、この研究では副生粒子を伴う反応系から、目的粒子のみを直接回収するための高温静電捕集法に関する新しい試みを行ったので以下に報告する。

2. 副生粒子を伴う反応系からの目的粒子の回収

窒化珪素(Si_3N_4)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アンモニアの気相反応法がある。この方法では粒径 $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ の比較的粒度のそろった高純度の超微粒子が得られる。ところが、反応はアンモニア過剰条件で行われるので次に示すような反応により、塩化アンモニウムが副生する。

塩化アンモニウムは常温では固体であるのでフィルターや熱沈着法などで生成粒子を回収すると、副生粒子である塩化アンモニウムも同時に回収されてしまう。塩化アンモニウムは 337.8°C で昇華し気体になるので、回収後 340°C 以上に加熱すれば塩化アンモニウム粒子

を除去することはできる。実際にG. TE/シルバニア(U. S. A.)では窒化珪素微粉の製造にこの方法を実施しているようである。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得られる。現在、高温で使用可能な繊維フィルターも存在はするものの、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当である。また、熱沈着法では沈着面を高温にしなければならず、その場合、温度勾配を大きくとりにくいので制御が難しい。静電場なら温度にあまり支配されずに制御できるので、目的粒子のみの回収が可能になると期待される。そこで本報では、 $\text{SiCl}_4/\text{NH}_3$ の反応を例にとり、高温静電捕集による窒化珪素超微粒子のみの分別回収を試みた。

3. 実験の概要

装置の概要をFig. 1に示した。反応管はFig. 2のような石英の三重管で構成されている。四塩化珪素(99%, 和光純薬)とアンモニアガス(99.999%, 高千穂)は窒素ガス(99.9%, 高千穂)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し粒子を生成する。ここで生成した粒子は一番外側の管から導入された窒素のシースガスに包まれて、反応管の中心部をビーム状の流れになって静電捕集部に流入する。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コロナ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直径 $2\sim 3\text{mm}$ のビーム状に流れているのが観測された。静電捕集部は当初は直

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

Fig. 2 View of the reaction tube

流コロナ放電方式を採用したので、放電極として直径 0.5 mm の白金線を用い、捕集電極の内側には粒子の沈着位置と沈着量の関係を観察するために、長さ 40 mm の石英の円筒をガス流れ方向に直列に多数個設置した。なお、反応温度(粒子生成温度)は 1200℃とし、捕集温度は比較のため、常温と 500℃の高温とした。

実験に用いた直流高圧電源(0～20 kV, 20 mA)、高周波高圧電源(10 kHz, 0～15 kVp-p)はすべて自作品である。

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性に荷電された粒子が、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。したがって、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、粒子を効率よく荷電することである。コロナ放電特性は温度、圧力などの条件およびガス組成に著しく影響される。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。

Fig. 3 は本装置の放電特性の実測値である。放電極には直径 0.5 mm の白金線、捕集極には内径 26 mm の同軸円筒電極を用い、常圧の窒素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開始電圧の間隔が接近し、印加電圧の制御範囲が大変狭くなっているものの、500℃でも一応安定なコロナ放電領域が得られる。しかし、実際の反応ガス中には窒素ガスのほかに未反応のアンモニアガスをはじめとして塩化水素、塩化アンモニウムガスなど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。実際に $\text{NH}_3/\text{SiCl}_4$ の体積流量比が 6、キャリアの窒素ガスがトータルで全体の 99% の反応条件で直流コロナ放電を試みたところ、500℃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。

Fig. 3 Current-voltage characteristics of DC discharge in N_2 gas atmosphere

そこで、高温かつ苛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。Fig. 4 にその原理を示した。放電極は石英ガラスで被覆絶縁されたタングステン線(棒)のまわりに白金線をピッチ 2 mm でコイル状に巻いた二重電極である。この電極間に高周波高電圧を印加すると沿面放電によって石英ガラス外表面に交流コロナが発生する。このコロナは正負両極のイオンないし電子を含んでいるので、このままでは粒子は単極性に荷電されない。そこで、グリットとしてコイル状電極に直流電圧を印加すると二重電極の外表面近傍に正または負のみ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性に荷電され、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。交流コロナ放電用の二重電極に印加した高周波電圧は 10 kHz, 10 kV (P-P), コイル状電極と捕集電極間の直流印加電圧は 0.3～1.0 kV とした。本実験ではグリット用の直流電圧をマイナスにしたので、粒子は負に荷電さ

Fig. 4 View of AC corona discharging electrode

Fig. 5 Current-voltage characteristics of AC corona discharge under reaction gas atmosphere at high temperature

れ捕集電極(陽極)に泳動・沈着する。

Fig. 5 は **Fig. 4** の電極を用いて温度 500℃ で静電捕集実験をした場合の電流・電圧特性の経時変化の一例である。初め窒素ガスのみを流し、イオン電流が安定したところでアンモニアガス、つづいて四塩化珪素ガスを導入した。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。四塩化珪素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、粒子が生成してガス組成が変わるのと、荷電された粒子による空間電荷効果および沈着した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、かつ粒子泳動用の直流印加電圧がまったく変動しないので粒子の運動制御が容易であり、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. 窒化珪素超微粒子の分別捕集

Figs. 6 および **7** 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 0.38 kV、捕集部の温度は 500℃ 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る。**Fig. 7** の左から 5 番目(左が上流)の石英管には粒子はまったく沈着しておらず、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ものと考えられる。

Figs. 8 および **9** 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。

Fig. 8 は捕集部のガス温度がほぼ室温の状態で静電捕集(常温捕集)した粒子の分析結果である。(110)をはじめとした塩化アンモニウム粒子の各結晶格子面の回

Fig. 6 View of the collected particles

Fig. 7 View of the collected particles
(left side is the upper stream)

折ピークが現われており、明らかに副生粒子である塩化アンモニウム粒子が同時に回収されていることがわかる。それに対して、**Fig. 9** は 500℃ で捕集(高温捕集)した粒子の分析結果であるが、常温捕集でみられた塩化アンモニウムのピークはなく、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粒子のみが回収されていることを示している。なお、回収された粒子重量を、供給した反応ガス濃度から計算した窒化珪素粒子の理論生成量と比較したところ、常温捕集の場合の捕集粒子重量は計算値よりはるかに多かった(3 倍以上*)。それに対して、高温捕集の場合の捕集量は計算値とほぼ一致し、目的粒子である窒化珪素粒子のみが分別捕集されていることを示していた。

Fig. 10 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。粒径のよくそろった数 10 nm の粒子群である。この生成粒子を用いて、静電泳動用直流印加電圧と粒子の沈着位置との関係を検討した結果が **Table 1** である。印加電圧によって粒子の沈着位置が変化している。印加電圧が高いと粒子の半径方向の静

*) 反応式から計算される塩化アンモニウム粒子の生成量は窒化珪素粒子の約 4.6 倍である。したがって、塩化アンモニウム粒子が窒化珪素粒子とともにすべて捕集されるとすると捕集粒子重量は窒化珪素粒子の生成量の、最大 5.6 倍である。しかし、常温捕集の場合、捕集部の手前の石英管内壁に塩化アンモニウムの一部が析出するので、静電捕集部での回収量はこの程度になってしまう。

Fig.8 X-ray diffraction patterns of the particles collected at normal temperature

Fig.9 X-ray diffraction patterns of the particles collected at high temperature of 500°C

Fig.10 TEM photograph of the particles

電泳速度が大きくなるので、粒子は捕集部の入口に近いところでほとんど捕集されている。ところが、印加電圧を低くしていくと静電泳速度が小さくなるので、粒子の沈着位置は流れの下流側に移動している。このことは泳動電界強度を制御することにより高温静電場においても超微粒子の運動を制御することが可能であることを示している。しかし、本実験に用いた静電捕集装置はFig.4で示したように、粒子荷電ゾーンと泳動ゾーンが一体であり、しかも静電泳動用に印加した直流電圧が、交流コロナから単極性イオ

Table 1 Weight distribution of particles collected on collection tubes

	No. 1	Experiments			
		No.2	No.3	No.4	
DC voltage supplied to electrodes [V]	1000	600	380	200	
Current density of ion [μ A]	12.4	8.1	4.7	3.2	
(Tube number)	Distance from inlet [cm]	Weight of particles collected on tubes [mg]			
(1)	0 - 4	31.6	25.6	9.1	3.1
(2)	4 - 8	29.1	21.8	22.3	12.3
(3)	8 - 12	6.2	13.7	19.5	11.0
(4)	12 - 16	0	2.8	10.2	7.3
(5)	16 - 20	0	0.2	3.9	6.0
(6)	20 - 24	0	0	0.1	5.5
(7)	24 - 28	0	0	0	8.3
(8)	28 - 32	0	0	0	9.6
Total[mg] (Collection efficiency)	66.9 (98.1%)	64.1 (94.0%)	65.1 (95.5%)	63.1 (92.5%)	

ンを取り出すためのグリッド用直流電圧を兼ねているので、泳動電界強度を高くすると取り出される単極性イオンの密度が大きくなる (Table 1 のイオン電流)。そのため、粒子の荷電効率も高くなると考えられるので、泳動電界強度のみで単純に粒子の沈着位置を予測することは難しい。したがって、捕集特性をより安定的に検討するためには、荷電ゾーンと泳動ゾーンを分離した装置に改良し、粒子の荷電効率を独立に制御して議論する必要がある、この点は今後の課題である。

6. 結 言

以上、副生粒子を伴う超微粒子生成系から目的粒子のみを分別回収するための高温静電捕集法について、窒化珪素超微粒子生成系を例にとり検討した結果、以下のような知見を得た。

- 1) 直流コロナ荷電方式の場合、高温下では安定なコロナ放電領域が極めて狭くなる上、放電特性がガス組成に著しく影響されるので、熱CVD超微粒子生成系における粒子荷電方法には適さない。
- 2) Fig.4に示した、交流コロナ放電を用いた新しい粒子荷電方法は、高温でしかもガス組成の複雑な反応ガス中でも安定して超微粒子を荷電することができる。
- 3) この荷電方式を用いた高温静電捕集法により、塩化アンモニウム粒子を副生する超微粒子生成系から目的粒子のみを分別回収することができる。

この方法は塩化アンモニウムが副生する反応系ばかりでなく、目的粒子より蒸発温度が低い粒子を副生する他の反応系にも広く応用できると期待される。例えば、金属塩化物蒸気の水素還元による金属超微粒子の製造過程においては、未反応の金属塩化物粒子の混入が問題となっているが、このような超微粒子生成系に対しても本方法は有効であると考えられ、現在、六塩化タングステン(WCl₆、沸点：346.7℃)からタングステン超微粒子を生成する系に対する本方法の有効性を検討している。

4) 静電泳動用印加電圧を変えることにより、超微

粒子の沈着位置をある程度制御することができるが、定量的な議論は今後の課題である。

〔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))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、大久保藤和両氏の協力を得た。紙面をお借りして深く感謝の意を表します。

Reference

- 1) Buljan et al. : U.S. Patent, 4, 073, 845 (1978)

粉 体 風 物 誌

(25)

米国・ワシントン州の火山群

空から見たセント・ヘレン山

ワシントン州にはタコマ富士と称されるレイニエ山(4392m)はじめ美しい火山が沢山あるが、写真のセント・ヘレン山(2550m)は1980年5月18日、円錐状の頂上部を噴火で吹き飛ばし、60名の人が死に、230

セント・ヘレン山の泥流跡

平方マイルの森林を倒した。その噴火による噴煙は北半球のジェット気流に乗り、北半球の各国に冷夏の異状気象を2年間にわたって引き起した。

(奥田 聡)