火炎による酸化ゲルマニウム微粒子生成

上山 惟一*, 小野 拓也*, 荒木 泰輔*
松方正彦*, 大嶋 隆一郎**

The Formation of Germanium Oxide Particles in a Flame

by

Korekazu UYEYAMA[†], Takuya ONO[†], Taisuke ARAKI[†],
Masahiko MATSUKATA[†] and Ryuichiro OSHIMA^{††}

The formation and growth mechanisms of germanium oxide ultrafine particles in a flame were experimentally investigated by means of TEM observation. GeO particles were initially formed at the lower part of the hydrogen-oxygen diffusion flame and then evaporated as the temperature increased in the flame. In case of low concentration of raw materials, GeO particles were entirely evaporated and then appeared again as GeO₂ particles through homogeneous nucleation. On the other hand, in case of high concentration of raw materials, developed aggregates of GeO particles were oxidized from the peripheral portion accompanied by shrinkage due to the evaporation of the GeO.

The formation and growth mechanisms of ultrafine particles in a flame were discussed by comparing germanium oxide particles with the silica particles reported in the literature.

Key Words : Germanium Oxide, Chemical Vapor Deposition, Ultrafine Particle, Size Control, Flame

1. 緒 言

材料としての微粒子の用途は、光材料や電子材料のようにサイズが小さいことで発現する量子効果を利用する場合の他、表面積が大きいことから発現する表面効果を利用する場合がある。例えば、Si₃N₄のような難焼結性物質のバルク材を微小なSi₃N₄粒子の焼結によって得ようとする試みがこれに当たる。微粒子を焼結してバルク材を得るという観点に立てば、例えば耐熱性材料と耐薬品性材料を混合して両者の長所を合わせ

持つ複合材を作ることや、あるいは通常の配合では一体化できないセラミックスと金属を順次配合比を変えながら焼結成形して、片面がセラミックで反対側の面が金属になっているような、強度を有してかつ優れた耐熱性を示す板材を作り出す可能性も開けてくる。必然的に、任意の組成の多成分系超微粒子を所定の大きさや形状で作成する技術、異なる組成を持つ数種類の微粒子を均一に混合する技術、また均一に混合され易い微粒子を作る技術、あるいは焼結し易い性状を持つ微粒子を作る技術、などの開発が必要となる。

本研究では、微粒子の合成法として原料純度および量産性において液相法より優れている気相合成法に着目し、粒径・粒子形状制御、組成・構造制御に関する基礎的知見を得るべく、特に火炎中での酸化ゲルマニウム粒子の生成過程を実験的に明らかにした。また、既報で明らかにされた酸化珪素微粒子の生成機構と併わせて微粒子の発生、成長機構と粒子形成化学種の性質の

1993年 9月 8日 受付

* 大阪大学基礎工学部化学工学科
(〒560 豊中市待兼山町 1-1) TEL. 06-844-1151 内線 4750

** 大阪大学基礎工学部物性物理工学科
(〒560 豊中市待兼山町 1-1) TEL. 06-844-1151

† Dep. of Chem. Eng., Faculty of Eng. Sci., Osaka Univ.,
(1-1 Machikaneyama, Toyonaka-shi, 560)

†† Dep. of Material Phys., Faculty of Eng. Sci., Osaka Univ.,
(1-1 Machikaneyama, Toyonaka-shi, 560)

違いにより生成粒子の大きさや形状が大きく異なることを示した。

2. 実験装置および方法

実験装置系をFig. 1に示した。装置本体は石英製4重管バーナーであり、中心管および最外環の内径はそれぞれ4.5および17mmである。中心管に原料であるTEOG(tetraethoxy germanium)をキャリアガスArと共に送入し、2番目の環に送入したH₂と最外環に送入したO₂とで形成される酸・水素層流拡散火炎中で酸化もしくは加水分解して酸化ゲルマニウムの超微粒子を形成させた。酸・水素火炎の高温により石英製バーナーが溶けてしまうことを防ぐために、第3番目の環にシールガスとしてArを送入した。中心管に送り込むTEOG濃度はTEOGのバブラー温度を調節して、4.4および7.6vol%とした。各ガスの流量をTable 1に示した。

素早く火炎中の所定高さを横切らせた、TEM(透過型電子顕微鏡)用のマイクログリッドプレートに、火炎中で生成した酸化ゲルマニウム粒子を付着させ、TEM写真および電子線回折像により火炎中の酸化ゲルマニウム粒子生成、成長の様子を調べた。サンプリング法の詳細はTEOS(tetraethoxy silane)を用い

Table 1 Gas flow rate and bubbler temperature
Gas Flow rate(SLM)

Central tube	Ar + TEOG	0.25
Second annulus	H ₂	2.3
Third annulus	Ar	2.3
Peripheral annulus	O ₂	5.0
Bubbler temperature		373K(7.6 vol %)
		360K(4.5 vol %)

たシリカ微粒子生成に関する既報¹⁾で詳述したが、本報告で用いた層流拡散火炎中での微粒子生成においては、火炎半径方向の粒子状態の変化は火炎高さ方向の変化に比べて極めて小さく、このサンプリング法により火炎高さ方向の粒子の大きさや性状の変化を知ることができる。サンプリングはバーナー上端から18, 20, 25, 30および35mmの位置で行った。また、火炎中心軸上の温度分布をφ0.5mmのR型熱電対で測定した。測定される温度の読みは熱電対挿入直後に最大を示し、以後熱電対の頭部に粒子が沈着する効果により時間と共に温度の読みは降下したが、ここでは温度の読みの最大値をその測定位置での火炎温度とした。この測定法の誤差は100K以下とされている²⁾。

3. 実験結果および考察

火炎中の温度分布測定値をFig. 2に示した。バーナー上端からの距離 z が18から35mmになるにつれて火炎中心軸上の温度は約1200から1750Kに直線状に増加し、TEOG濃度が高い方が火炎下部の温度は若干低かった。TEOG濃度が高いと析出粒子量も多く、熱電対の頭に付着する粒子量も増えるので測定温度が見かけ上、下がるものと思われるが、TEOGの反応自体が吸熱反応であることも考えられる。しかし、現在のところTEOGの酸化あるいは加水分解反応の熱力学データは無く、TEOG濃度の高いほど火炎下部の温度が低

Fig. 1 Experimental apparatus

Fig. 2 Flame temperature vs. axial distance from the burner top

くなる理由は明確ではない。TEOG濃度が7.6vol%の場合に火炎中で形成される酸化ゲルマニウム粒子の様子をFig. 3に示した。(a)～(e)はバーナー上端からの距離 z が18, 20, 25, 30および35mmの位置に対応する。Fig. 3(a)に示すように、 $z=18$ mmにおいて平均粒径30nm程度の球状粒子が1～数10個凝集した様子が観察されるが、個々の粒子の像は暗く輪郭は滑らかではない。また、いずれの粒子もさらに小さな数nm程度の大きさの粒の集合体のように思われる。TEM観察において電子線回折は見られず、アモルファス状態であった。 $z=20$ mmでは、Fig. 3(b)に見られるように粒子の状態は $z=18$ mmの場合とほとんど変わらず、若干粒子径が小さくなっているように思われる。 $z=25$ mmでは、Fig. 3(c)に見られるように滑らかな輪郭を持った少し大きめの球状粒子が観察され、このため平均粒径も60nm程度になっている。この粒子ではTEM観察において電子線回折が見られ、GeO₂の六方晶型単結晶の凝集体であることが確認された。 $z=20$ から25mmへ移動する過程で、平均粒径30nm程度の粒子数個から数10個より成る凝集体が溶融して大粒子を形成し、その間にGeO₂結晶粒が成長したように思われる。しかし、GeO₂は融点を持たず983K以上で昇華する物質であることを考慮すると、昇華性物質がこの場合に限って見かけ上溶融したような挙動を示すのか、あるいは他の現象が起きているのか、今後さらなる検討を要する。Fig. 3の(c)と(d)を比較すると、 $z=25$ から30mmに移動する間に粒子径が小さくなり、かつ凝集の程度も低くなっていることが分かる。また、 $z=30$ mmにおける粒子のTEM写真は周辺部がやや明るく内側が $z=25$ mm以下の粒子の像と同じように暗くなっており、電子線回折によれば周辺部の明るい像の部分はアモルファス、内側の暗い部分はGeO₂の単結晶であった。さらに $z=35$ mmでは、Fig. 3(e)に示されるような平均粒径20nm程度のさらに小さな粒子となっており、その像はいずれも明るく、あたかも粘性の高い液滴が固体に衝突したときに出来るようなあいまいな輪郭を示しているものが多く観察された。これらの粒子の電子線回折およびこの位置でアルミニウム板上に採取した粒子の、XRD分析の結果はGeO₂の六方晶型の多結晶であることを示していた。 $z=25$ mm以下では粒子像が暗いが、それらの位置にアルミニウム板を挿入して粒子を付着させると黒色粒子が付着し、これを火炎の上部に挿入すると黒色から白色へと変化した。また、 $z=35$ mm以上に挿入したアルミニウム板に付着する粒子は白色であった。GeO₂は

Fig. 3 TEM photographs for 7.6vol%
(a) $z=18$ mm, (b) $z=20$ mm, (c) $z=25$ mm
(d) $z=30$ mm, (e) $z=35$ mm

黒色、 GeO_2 は白色であること、および電子線回折の結果を合わせて考えると、TEM写真の像の暗いものが GeO 、明るいものが GeO_2 に対応すると考えられる。 GeO と GeO_2 の構造の違いにより電子線の透過率が変わり、そのため GeO の像は暗く GeO_2 の像は明るくなったと考えられ、 $z=25$ から35mmに移動する間に、 GeO の粒子が昇華すると共に外側から酸化され、最終的に GeO_2 粒子が形成されるものと考えられる。 $z=35\text{mm}$ での火炎温度は約1750Kであるから、 GeO_2 の融点1389Kより十分高く、粒子が液状であることは十分考えられるが、凝集体の形で観測されていることから、液体としての粘度はかなり高いものと推測される。 $z=35\text{mm}$ で採取された粒子の電子線回折およびXRDがいずれも GeO_2 の結晶を示していたことは、採取時は液状であったそれらの粒子が、TEMあるいはXRDの解析時には常温にまで冷却されて十分に結晶成長したものと考えられる。参考のために、 $z=170\text{mm}$ で粒子をサンプリングして同様のTEM観察を行ったが、粒子の輪郭がくっきりとしていて液滴がサンプリング板に衝突したようには見えなかった他は $z=35\text{mm}$ の場合とほとんど同じ性状を示した。したがって、 $z=35\text{mm}$ 以降は火炎の高温部で半ば熔融状態にあった GeO_2 粒子が温度降下と共にそのまましっかりとした個体となって行くものと思われる。

TEOG濃度が4.4vol%の場合に火炎中で形成される酸化ゲルマニウム粒子の様子をFig. 4に示した。(a)～(e)は $z=18, 20, 25, 30$ および35mmの位置に対応する。Fig. 4(a)に示すように、 $z=18\text{mm}$ においては平均粒径70nm程度のかかなり大きな丸い粒子が単独の形でされるが、粒子像は暗く個々の粒子の輪郭は完全な球状ではない。電子線廻折は見られず、アモルファス状態であった。 $z=20\text{mm}$ では、Fig. 4(b)に見られるように平均粒径が20nm以下であるような非常に小さな粒子が数個から数10個凝集した形で観測され、さらに $z=25\text{mm}$ では、Fig. 4(c)に見られるように粒子は全く観測されなかった。これらのことから、TEOGが酸化されてまず GeO が出来、それが核発生、成長して $z=18\text{mm}$ において平均粒径70nm程度の丸い粒子を形成するが、火炎中を移動して温度が上昇するとともに GeO 粒子が凝集しながら昇華し、 $z=20\text{mm}$ では平均粒径20nm弱の微小粒子となり、さらに $z=25\text{mm}$ では完全に昇華してしまうものと考えられる。 $z=30\text{mm}$ になるとFig. 4(d)に見られるように再び粒子が観測されるが、大部分の像は明るく平均粒径は15nm程度とかなり小さく、また凝集の程度も低い。 $z=30\text{mm}$

Fig. 4 TEM photographs for 4.4vol%
(a) $z=18\text{mm}$, (b) $z=20\text{mm}$, (c) $z=25\text{mm}$
(d) $z=30\text{mm}$, (e) $z=35\text{mm}$

における火炎温度はFig. 2より約1600Kであり、GeOの昇華温度983Kよりかなり高いのでGeO粒子が析出するとは考えられない。 $z=25$ から30mmに移動する間に酸化が進み、GeO₂の粒子が新たに核発生したものと考えられる。 $z=35$ mmでは、Fig. 4(e)に示されるような平均粒径20nm程度の粒子となっているが、若干凝集の程度が進んだと見られる他は $z=30$ mmの場合と大差ない。粒子像の輪郭があやふやになり、高粘性の液滴がサンプリグプレートに衝突したような印象を与える点、および粒子の大きさや凝集状態などはTEOG濃度が7.6vol%の場合と同様である。火炎の下部で粒子が観測され、その上部の高温部で粒子が観測されなくなり、さらにその上部で火炎温度の降下と共に粒子が再び観測される現象は、Ueyamaら³⁾が四塩化ゲルマニウムを原料として同様のバーナーにより酸化ゲルマニウム粒子を生成させたときに観測し、報告している。かれらはGeO₂粒子が一時析出するが火炎の高温によって昇華し、火炎温度降下に伴って再びGeO₂が析出すると考えているが、本研究結果から類推すれば、最初に火炎下部で形成された粒子はGeOであり、火炎上部で再析出した粒子がGeO₂であろうと思われる。

TEOG濃度が4.4と7.6vol%の場合の大きな違いは、前者では $z=25$ mmで全く粒子が観測されないことである。これは、GeO濃度が低いために生成したGeOの量が少なく、火炎の高温によりすべて昇華してしまうためと考えられる。一方、TEOG濃度が7.6vol%の場合はGeO粒子の凝集体も大きくなっており、火炎高温部で昇華する過程で $z=25$ mmで観測されるような比較的大きな丸い粒子を形成し、それが昇華しながら外側から酸化されてGeO₂粒子へと変化していくと考えられる。

TEM写真から既報の方法¹⁾によって粒径分布の頻度関数を求め、体積平均径を求めた。結果をFig. 5に示した。

以上の結果から、TEOGを原料として酸・水素層流拡散火炎中で酸化ゲルマニウム粒子を生成する場合の、火炎中の粒子生成・成長機構はFig. 6のようにまとめられる。図の横軸はバーナー上端からの距離に対応する。縦に並べて描かれた粒子の模式図は、その位置で観測された粒子の代表的な形状を示す。また、黒い粒子はGeO、灰色の粒子はGeO₂を示す。TEOG濃度が高い場合および低い場合は、それぞれバーナー中心管へ供給するガス中のTEOG濃度が7.6vol%と4.4vol%の場合に対応する。

Fig. 5 Volume mean particle diameter vs. axial distance from the burner top

同じ装置で、原料としてTEOGの代わりにTEOS (tetraethoxy silane)を用いてシリカ粒子を生成させた場合は、二酸化珪素すなわちシリカの粒子だけが出現し、核発生、一次粒子成長、凝集体形成、火炎の高温部における凝集体の溶融による大粒子形成と進む¹⁾。TEOG系では昇華性のGeO粒子がまず出現し、火炎温度の上昇にともなって昇華と酸化が同時進行し、最終的に完全に酸化されたGeO₂粒子が形成されるが、融点が高いために火炎中では高粘性の液滴として存在していることなど、際立った違いがみられる。粒子の凝集の様子や凝集体を構成する小粒子の大きさも異なり、さらにTEOS系ではすべてアモルファス粒子であったのに対して、TEOG系ではGeO、GeO₂ともに結晶状態のものが観測されている。これらは、粒子を構成する化学種、SiO₂、GeOおよびGeO₂の昇華性や融点の違いと反応場温度(火炎温度)との兼ね合いで生じた違いであり、今後種々の大きさ、形状を持ち、様々な組成構造を持つ多成分の複合超微粒子を作り出す上で、有用な情報と思われる。

4. まとめ

本研究におけるTEOG系および既報におけるTEOS系をまとめると、火炎による酸化物超微粒子生成機構に関して次のようなことが言える。

4.1 シリカ微粒子を生成する場合のように生成物の融点が火炎の最高温度と比較して少し高い(100K程度)場合

火炎下部で2ms程度の短時間でシリカの均一核発生および一次粒子成長が完了して平均粒径20nm程度の一次粒子が出来る。引き続き10ms程度の間に一次粒子

Fig. 6 Growth mechanism of GeO and GeO₂ particle

の凝集過程が完結して数10から数1000個の一次粒子からなる凝集体(二次粒子)が形成される。さらにその後続く10ms程度の間に火炎の高温部を通過することにより、凝集体は溶融して単一の数100nm程度の球形粒子となる¹⁾。

4.2 酸化ゲルマニウム粒子形成のようにまず昇華性のGeO粒子が形成され、ついで酸化の進行と共にGeO₂粒子へと変化する場合

原料(本研究の場合はTEOG)の酸化反応速度と火炎温度との兼ね合いで、火炎下部の温度の低い領域でまずGeO粒子が出現する。その平均粒径はTEOG濃度が7.6vol%の場合は70nm、4.4vol%の場合は30nmであったが、濃度が低いと核発生個数が少なくなり、その分一次粒子が大きく成長しているとも考えられる。7.6vol%の場合は一次粒子の径は小さいが比較的良好な凝集体を形成している。火炎上部へと移動して温度が上昇するにつれてGeO粒子は昇華するが、TEOG濃度が4.4vol%の場合は一時完全に消滅するの

に対して、7.6vol%の場合は昇華が進行しつつ外側からGeO₂に変化している。最終的には、火炎の上部の高温部ではいずれの場合もGeO₂粒子に変化しているが、火炎温度が融点よりもかなり高いために液状粒子となっている。

5. 結 言

TEOG(tetraethoxy germanium)を用いて酸水素拡散火炎中で酸化ゲルマニウム粒子を生成させ、火炎内の粒子をマイクログリッドプレート上に直接捕集してTEM観察することにより、粒子の生成、成長の様子を調べた。結果を同様の装置でTEOS(tetraethoxy silane)を用いてシリカ粒子の生成成長機構を調べた既往の研究と比較し、超微粒子気相合成における粒径、粒子形状、組成および構造の制御に関する知見を得た。

[謝 辞] 本研究の一部は文部省科学研究費(一般研究B04453121)の研究助成の基に行われた。ここに記して謝意を表します。

References

- 1) Ueyama, K., T. Ono, M. Matsukata and R. Oshima : *J. Chem. Vapor Deposition*, 1, 280(1993)
- 2) Ueyama, K., K. Miyagawa, H. Kawazoe, A. Iino, Y. Matsuda and S. Furusaki : *J. Soc. of Powder Technol., Japan*, 26, 558(1989)
- 3) Ueyama, K., K. Tanaka, H. Kawazoe, A. Iino, Y. Matsuda and S. Furusaki : *J. Soc. of Powder Technol., Japan*, 26, 151(1989)