

超微粒子の製法(物理的)

和田 伸彦

名古屋大学理学部 〒464 名古屋市千種区不老町

(1987 年 7 月 16 日受理)

Preparation of Ultrafine Particles (Physical Method)

Nobuhiko WADA

Faculty of Science, Nagoya University
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464

(Received July 16, 1987)

Method for the preparation of ultrafine particles by means of "gas evaporation technique" are reviewed.

1. はじめに

大きさの定義はその用途について必ずしも一定ではないが、微粒子の中で、時に小さいものを超微粒子と呼んでいる。径にしておよそ $1\mu\text{m}$ 以下というのが大きさの目安で、Sub-micron 微粒子という呼び方もある。しかし実際は $1\mu\text{m}$ 以上数 μm でも、超微粒子と呼ばれている。Fine Particle は超微粒子の英語に相当するが、Fine の語意には“細い”という意味の中に、上質な、精製した、精巧な (refined), 美ぼうの (handsom, good-looking) という意味が含まれている。Fine Particle が必ずしも small particle でない所以かも知れない。ともあれ微粒子は小さいほど、表面の清浄さ (fine) が重要である。微粒子の体積に対する表面積の割合、即ち比表面積は、粒径が小さいほど大きい。従って、表面に附着した異分子の量の割合も大きい。径 $2\text{\AA}$ の原子からなる $1\mu\text{m}$ の微粒子の表面一層についた異分子の割合は 0.01 %, $100\text{\AA}$ の微粒子では 1 %, 100 倍にもなる。 $1\mu\text{m}$ の粒子と同程度の純度を必要とするなら、粒子表面の異分子は一層以下にせねばならない。つまり高度の清浄さ “fine” が超微粒子の特徴の一つである。

表面がよごれた微粒子を清浄にすることは、一般に、極めて困難なことである。

液体で洗浄することが先ず考えられるが、原子一層となると容易ではない。よごれに対して適当な溶剤をみつ

けること、その溶剤の膜の除去、最も残留しやすい水分子の問題等、従来の粉体における表面処理にかかわることは、全てより厳格に行われねばならない。粒径がこまかいことによる、フィルタの目づまりや、高温乾燥における焼結は、超微粒子特有の問題として厳しさが更につけ加わる。プラズマ、真空、気相反応を利用する場合も然りである。

結局、いかに、清浄な微粒子を作るか？ これが超微粒子製法を考える上での指針の第 1 である。第 2 は、それを大量に作ること、第 3 に、それを応用しようとするれば経済性が重要である。後の 2 者についてならば多くの方法が考えられるがそれ等は必ずしも第 1 の条件を満足していない。

以上の点を考慮すると超微粒子粉体の製造には気相法が適している。それは気相からの分離が他の方法に比較して容易なことにある。即ち、煙の煤が煙突や壁の冷たい所へ付着する現象、熱沈着 (Thermal precipitation) によって直接気体から冷えた板の上に析出させられるのである。液体からの分離には、フィルタが必要なことや、結局、最後には粒子表面についた液体の完全除去のために、乾燥、即ち熱を加えて気化させなければならない。後処理が多いほど fine でなくなる可能性も高くなる等の不利な点が多い。

気相法の最も単純なものは、物を燃やすことである。奈良の寺の菜種油の燈明の煤は膠でかためて、上質の墨

として古来から用いられている。これに類するものはたくさんある。マグネシウムを燃やすと酸化マグネシウムの微粒子が出来る。塩酸とアンモニウムを混合すると塩化アンモニウムの粉が出来る。これらは気相の化学反応を利用している。謂ゆる C. V. D (Chemical Vapour Deposition) である。

金属、合金、化合物を、アルゴン、ヘリウム、キセノン等の不活性ガスや窒素ガスの雰囲気中で加熱したり放電させたりすると、蒸発して雰囲気ガスの中で冷えて微粒子の煙が出来る。この方法は“真空蒸発法”に対応して“ガス蒸発法”あるいは“ガス中蒸発法”と呼んでいる。不活性ガスの中で物質を蒸発させるという物理的な過程のみを利用するので、物理法 P. V. D. (Physical Vapour Deposition) とも言える。

この方法の大きな特徴は、金属や合金の超微粒子の製法では、いくつかの例外を除いて現在唯一のものであることである。元来金属は単体では存在しにくく自然界ではほとんどが化合物として存在している。超微粒子のような表面の割合の大きな状態では更に不安定で低温で他の物質に変化したり融合によって増粒してしまったりするからである。然るに、この方法によれば数百 Å から数十 Å に至るまで広い範囲の金属や合金が、直接超微粉体として得られる。出来た後も通常の条件で長期間の安定を保つことが出来る。その理由は未だ明確にはされていないが、出来た粒子の純度が極めて高く、欠陥が少く高い結晶性を有していることに起因しているものと思われる。金属超微粒子の研究や応用が、ガス蒸発なくしてはあり得なかったといっても過言ではあるまい。

金属以外の化合物も多くの場合、この方法により超微粒子を得ることが出来る。他の方法に較べより微細なものを作りやすく、高純度なものを得やすいという点が特徴といえる。何よりも、洗浄、乾燥等の後処理の過程を必要としないことは重要な点である。

“ガス蒸発法”の持つ欠点は微粒子の生成効率が低いことにある。この効率をあげるために色々な装置が考案されている。現在、月産数トン、数 kg/h の生産能力のある工場も出来ているが効率の点では改善の余地がある。

真空中での物質の蒸発、即ち真空蒸発に関しては、多くの研究が既になされており、理論的な予測も可能であるが、“ガス蒸発”のように、気体中での蒸発に関しての研究報告の数は少く、まだ不明な点が多い。従って、蒸発量に関しては、真空蒸発の場合のような理論的予測すら出来ない。蒸発源のごく表面近傍に飽和蒸気圧の層 (Langmuir 層) があり、そこから拡散するのが蒸発であるとの考え方が一般的であるが、実験結果とは全

く一致しない。地上の実験では、かならず対流を伴っていることがその原因とされているが、明らかではない。最近、落下塔や飛行機による無重量環境の対流のない状態での実験が行われているが、上記の仮定が必ずしも適切でないことを示唆する結果が得られている^{20,21)}。詳細は、別に論ずるとして、対流の存在する地上でのガス蒸発装置に関しての実例のいくつかをふりかえってみる。

2. 製造装置

2.1 基本装置

1963 年上田、紀本¹⁾ による、不活性ガス中での金属の蒸発によって作られた微粒子の報告にある装置が最初のもので、超微粒子製造装置の基本である (Fig. 1)。

- 1) 不活性ガスの圧力を高くすると大きな粒子が出来る。
- 2) 高純度 (99.99% 以上) 不活性ガス中でなら晶癖のきれいな粒子が得られる。

という特性が報告されている。アルカリ金属を除くほとんどの金属が数百 Å 以下の超微粒子にすることが出来、空気中に取出すことが出来る。

装置としては、通常の真空蒸着装置と変りなく、真空中に引いた後に不活性ガスを一定の圧力封入して、蒸発試料を加熱する点が異なるだけである。特に注意すべき点は真空漏れと容器の壁からの放出ガスである。通常の真空蒸着では常に排気を行っているので、少々放出ガスや漏れの影響に気がつかない場合が多いが、ガス蒸発では気体を封じ切ってしまうので、それら不純気体は蓄積されて大きな影響をもたらす。この観点からすれば装置は、排気系は別にして超高真空装置と類似の考慮を必要とする。特に長時間の実験において然りである。この点さえ注意すれば、通常の真空蒸着装置でも十分研究室の実験は可能である。ガスの純度が悪いために生ずる不具合は、

- a) 蒸発用フィラメントのタングステン等が酸化して

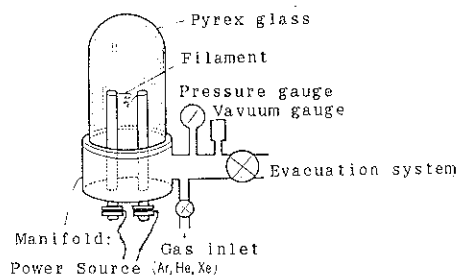


Fig. 1 Gas evaporation apparatus.

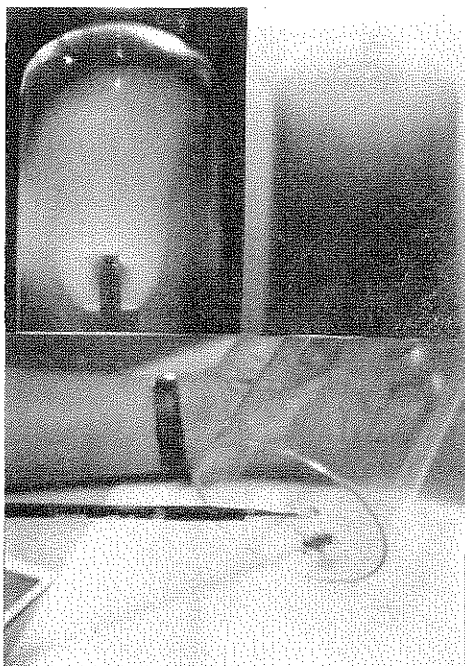


Fig. 2 Smoke (Ag in Ar) (Top left). Particle deposit on the inside wall (Top right). Collecting particles (Bottom).

酸化物微粒子が混入する。

b) 蒸発用金属の酸化物微粒子が発生する。

c) 蒸発源が酸化膜で覆われて蒸発しなくなる (例 Al)。

等である。タングステンフィラメントは 10^{-3} Torr の酸素分圧でも酸化してしまう。封入ガスの純度は 99.99% 以上、いわゆる高純度ガスを必要とする。

封入不活性ガスとしては通常、アルゴン 数 Torr～数 10 Torr, ヘリウム 数 Torr～数 100 Torr, キセノン 0.1 Torr～数 10 Torr が用いられる。

ガスを封入して、フィラメントに通電し試料を加熱すると、蒸発して微粒子の煙が発生する。煙は上昇して対流し、容器の内壁に接触した所に微粒子を媒のように析出する。壁の温度が低いほど微粒子が付着しやすい。捕集する場合は壁に付着した微粒子を、はけ等で軽くこすり落すので、壁はよくみがいた金属やガラスの面で出来ていることが望ましい (Fig. 2)。

通常の真空装置の中に、別に内壁を覆うように、円筒状の捕集板をおくか、真空容器の内壁に直接捕集出来るように、ガラスか、ステンレス板の容器を用いる。効率をあげたい場合は捕集板を液体窒素で冷やした捕集器は捕集効率がよく、度々用いられる。特に微粒子の径の小さいもの (数 $10 \text{ \AA}$) を得る場合は付着した微粒子の融

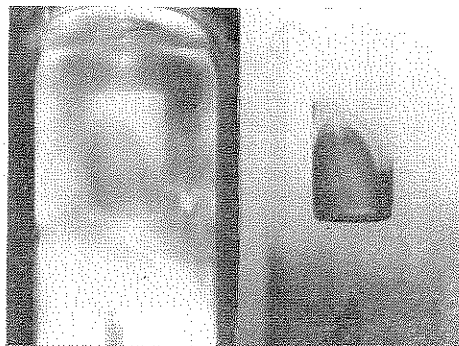


Fig. 3 Chamber with liq. N_2 trap collector (Left). Particle deposit on the trap (Right).

合による粗大化を防ぐためにも捕集板の冷却は必要である (Fig. 3)。

フィラメントの形は、真空蒸発の場合と同様、ヘリカルシリンダ、バスケット、ボート等が使用される。

粒形や粒度の制御は、封入ガスの圧力を変化させることの他に、ガスの種類、蒸発温度を変えることによっても行われる。一般的に、

3) 分子量の重いガスを用いるほど粒度は大きい。

4) 蒸発温度 (蒸発速度) が高ければ粒度が大きい。という傾向があるが、容器の大きさ、形、フィラメントの形、配置等に左右されるので、ガス圧いくらの時、温度いくらの、粒度いくらのという数値は装置ごとに異なる。蒸発に伴って生ずる対流状況が容器の構造に大きく影響されることに起因している。

対流の中の各場所ごとに蒸発蒸気の濃度や温度、およびその分布が異なるので、流れのどの経路を経て微粒子が出来るかによって粒形や粒度が異なる²⁾。Fig. 4 は立ち昇る銀微粒子を煙を横切っていたカーボン線の上に付着させ、煙の中の水平方向の粒子の分布状況を観察したもので A が煙の外側で D が中心に近い部分である。

5) 容器が小さく、封入ガスの圧力が低い場合には、煙の発生が観察されず、容器の壁が徐々に黒くなって、微粒子が堆積するのが観察される。この場合、粒度が極めて細かい。100 ϕ ぐらいの容器でアルゴン 0.1 Torr, ヘリウム 数 Torr でこのようなことが生ずる。長時間の蒸発では、蒸発源の熱輻射により堆積した微粒子の融合粗大化が進行する。

以上が、ガス蒸発の基本装置および得られた特性である。Fig. 1 は筆者等が使用している装置であるが、容器を 100 ϕ の一端封じのパイレックスまたは石英の円筒にしていづつも用意し、試料ごとに取替えて使用する。少量ならば、微粒子の捕集もれも少なく、不純物の混入もなく使いやすい。

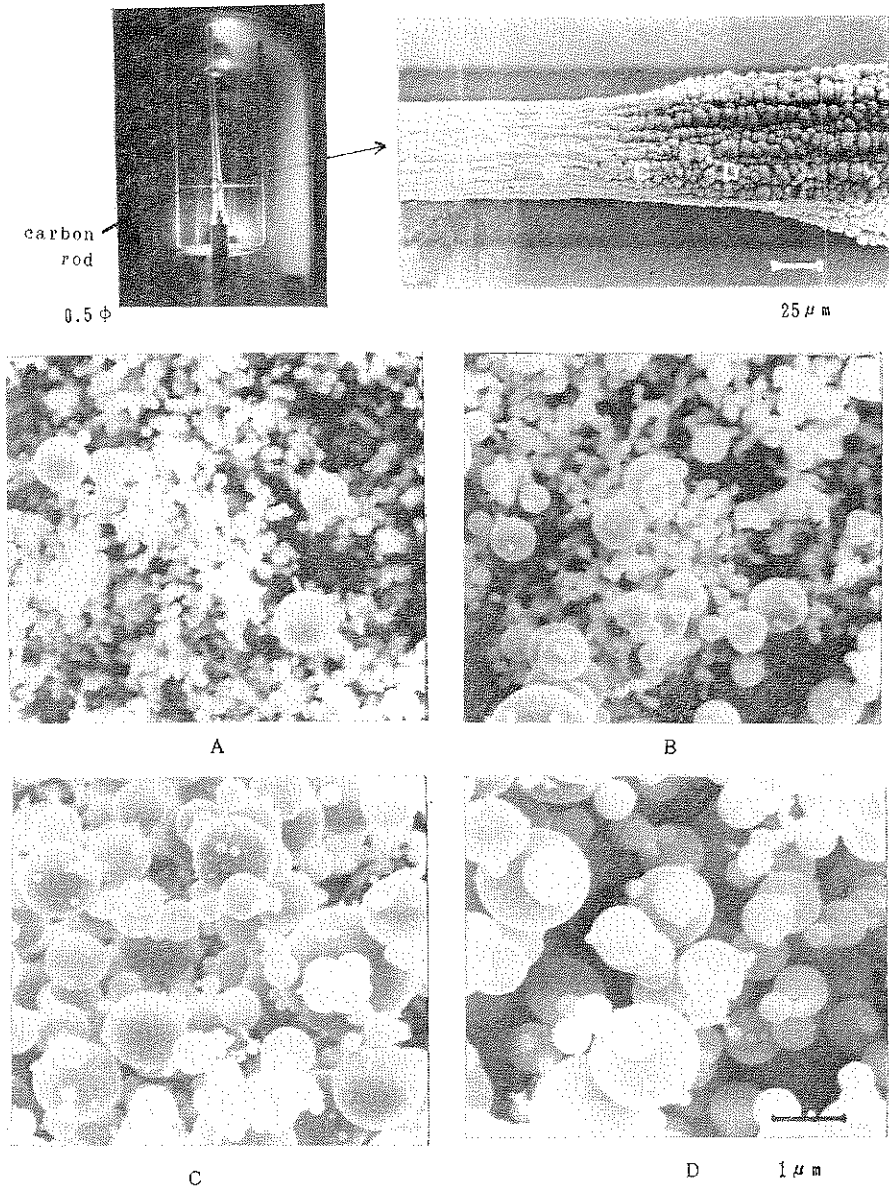


Fig. 4 SEM images of Ag particles on the different parts of the carbon rod collector (Middle and bottom). Carbon rod collector set in the smoke (top left), particles deposit on the carbon rod (top right).

このような装置で得られる微粒子の量は、試料によっても異なるが、大約、一回の蒸発で、数 100 mg～数 1000 mg である。一度に長時間の運転ができないのは加熱用フィラメントが試料と合金化して切断してしまうこと、壁に付着した微粒子が輻射によって融合粗大化してしまうことによるものである。収集量を増すためには加熱法と捕集法に工夫を加えねばならない。

2.2 量産装置

物性測定のためには少なくとも数 g 程度の超微粉を必要とする。強磁性の場合は数 10 mg あれば十分測定出来る。これは超微粒子の物性研究が強磁性から始った理由でもある。

2.2.1 抵抗加熱

量産するためには、基本装置の加熱法を改良することである。それにはタングステンフィラメントをポート

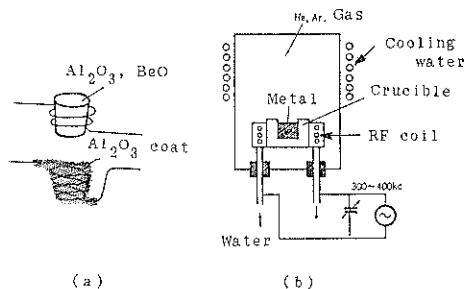


Fig. 5 (a) Electric resistance. (b) RF-induction heating.

に変える、あるいはアルミナやベリリアのるつぼにする、カーボンのボートやるつぼに直接通電する等々の方法が一般的である (Fig. 5)。この場合はるつぼとの反応やるつぼ自身の蒸発に留意せねばならない。一般に真空蒸発用耐火材料が用いられるが、真空蒸着で有効だったものが不活性ガス中では分解蒸発をしてしまう場合もあるので注意せねばならない。例えば、アルミをアルミナ被覆をしたタングステン線で蒸発すると被覆のアルミナが分解して複雑な酸化物が蒸発する。

るつぼを使うとなれば、電磁誘導加熱の方法も有効である。低圧の不活性ガス中での誘導加熱であるから、高周波溶融と同様の方法を用いることが出来、数 100 Hz から数 kHz の低周波を利用する。現在実際に工業的規模の製造に利用されているのはこの方法である。ただし試料ごとに適当なるるつぼ材料を得ることが重要な課題である³⁾。

研究室規模の装置で、いずれの場合も 1 回 数 100 mg, 工業的規模ならば電磁誘導で 1 回 数 10 kg から数 100 kg の微粒子の生産が可能な装置がある。

2.2.2 アーク放電

蒸気圧の低い、高温材料 W, Mo, Ta, Pt 等、あるいは、ヒーターや耐火物との反応で、長時間の反応持続を得られないような材料 Fe, Ni, Co 等の蒸発には、アーク放電が有効である。

開放型 (open arc) は一番単純な方法である (Fig. 6)。

水冷したタングステン棒をカソード (-) として、蒸発金属試料をアノード (+) として、不活性ガス中で放電をおこさせる、いわゆるアーク溶融炉と同じである⁴⁾。アークのスタートは高周波高電圧を印加する。蒸発用金属試料の保持は、銅製の冷却するつぼまたは耐熱セラミックスのつぼにカソード電極を付加したものをを用いる。

気体の圧力はそんなに広い範囲では変えられない。圧力が低すぎると、放電が広がり、温度が上昇しない。圧力が高すぎると、放電しにくくなる。粒度の制御は、主

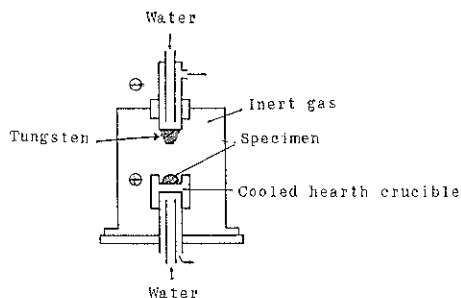


Fig. 6 Open DC arc.

にアーク電流で行うが放電の状態は不安定になりやすい。しかし生成量は大きく、研究室規模でも 1 回で数 100 mg を得るのは容易である。容器の冷却、微粒子の捕集をうまく行えば、連続蒸発が可能である。工業的規模への scale up も可能であるが適当な制御条件は、scale の違いによって全く異なるので装置ごとに考えなければならない。小さな scale のカソード電極をいくつも並べて、scale up する方法もある⁵⁾。

2.2.3 プラズマジェット

金属の溶解、溶接、溶断、コンクリート、耐火物の切断等に用いられているプラズマジェットを利用する方法がある。プラズマジェット (炎) は、アーク放電の一種であるが、放電を安定させるために、カソードのまわりを、一端に小口のある円筒状のアノードで覆い、中に不活性ガスを流すようにしたプラズマ銃によって作られる (Fig. 7)。円筒状のアノード内の放電によって生じた高温のプラズマは、円筒の一端の小口からジェット (炎) となって噴出する。噴出した炎を蒸発試料表面に斜め 45° で照射すると、試料表面の加熱によって蒸発した試料蒸気を含んだ高温の炎が入射炎と反対の側へ反射される。これを Tail Flame (炎尾) と呼ぶ。炎尾は容器内の雰囲気ガスで散乱され、冷えて、含まれていた蒸気が凝結して微粒子になる。水冷した捕集板をおいておくと、その表面に凝結した微粒子が付着する。Fig. 8 に装置の概要を示す⁶⁾。

通常のプラズマ銃は、流す気体に Ar や N₂ ガスを使用して、ほぼ一気圧付近の環境で使用される。然るに

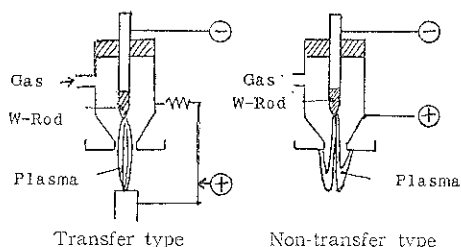


Fig. 7 Schematics of plasma jet gun systems.

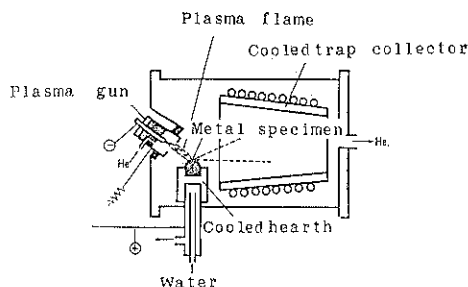


Fig. 8 Plasma jet evaporator (transfer type).

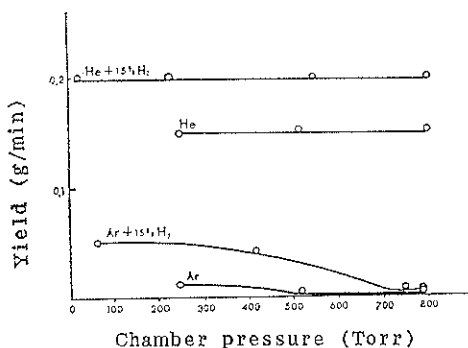


Fig. 9 Pressure dependence of yield of particles for the used gas species.

通常のガス蒸発の雰囲気ガスの圧力は一気圧以下で行われる。これ以上になると、微粒子の生成量が極度に少なくなる。この圧力領域では、プラズマ銃は炎が広がってしまっ、正常な動作をせず、十分な高温が得られない。安定に動作して微粒子の発生する領域がかぎられた圧力範囲で存在するが、生成量は極めて少い。水素を加えることにより安定動作圧力範囲も広がり生成量も改善される (Fig. 9)。雰囲気ガス及びプラズマ銃ガスをヘリウムにすると生成量も圧力範囲も飛躍的に増大する。水素混合のヘリウムガスにより広い圧力範囲で圧力に無関係で 0.2 g/min (Fe, 10 kW) の微粒子が得られる。圧力を変化させることによる粒度の制御も可能である。軽い気体を用いると生成量が増加するのはガス蒸発の一般的特性である。

プラズマ銃の使い方には移送型 (Transfer type) と非移送型 (Non-transfer type) とがある。移送型は蒸発試料はプラズマ銃のアノードと同電位で動作し、放電の開始時のみプラズマ銃のアノードに電流が流れ、動作中はカソードと試料との間に直接放電が生じて試料中に電流が流れる。試料は導電性であることが必要である。非移送型は、試料は中性、アース電位に保持されており、放電はプラズマ銃のアノード、カソードの間で生じ、プラズマだけが銃から噴出する。金属の場合はいずれの方法

でも使用可能であるが、セラミックス、ガラス等絶縁物の蒸発には後者の方法を使用する。以前は数 10 kW が限度と考えられていたが現在は数 MW のものも出来ている。熱効率はあるつばとプラズマ銃の冷却によって大部分の熱量が放出されているのであまりよいとは言えないが、つば材料の選択と規模の拡大によって熱効率は改善されるであろう。

出来た微粒子の捕集は、冷却板を利用する熱沈着によって行われるが、付着した微粒子は引続き高温の炎の長い尾の先に濡されるので速やかに蒸発源より遠ざける必要がある。さもなければ運転を短時間に止めて、微粒子の捕集を行わねばならない。

2.2.4 プラズマ・スパッタ

開放型のアーク放電では、通常、試料はアノードになっているが、これを逆転して試料をカソードとして放電を行うと、非常に激しい蒸発が生ずる。カソードにおけるイオンの衝撃効果で作られた大量の熱電子放射によるカソード電圧降下の減少と、電流密度の増加が原因と考えられるが、通常のアーク放電より一桁大きな蒸発量が得られる。放電の状態は激しくゆれ動き不安定で、得られる微粒子は不均一になる。

プラズマジェット銃は、タングステンカソードを銅製のアノードで覆ってあるが、このカソードを蒸発用金属試料でおきかえることにより、微粒子発生装置になる。これをプラズマ・スパッタ装置と呼んでいる。

Fig. 10 は装置の概念図である。①がアノードで、プラズマの噴出口、③が金属試料でカソード④の上になっている。連続長時間運転の場合はカソード④の下から棒状試料を押上げて供給することも可能である。タングステンと異なり、通常は試料が溶融して流れるのを防ぐために BN の円筒でまわりを囲ってある。He+15% H₂ のガスをプラズマ銃と同様に使用する。アノードとカソードの間に補助電極②があってアノードと数 Ω のバイアス抵抗でつながれている。電源はプラズマジェットと

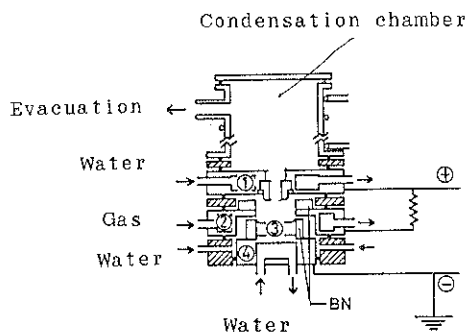
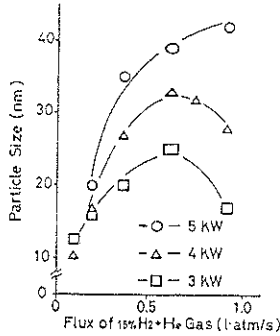
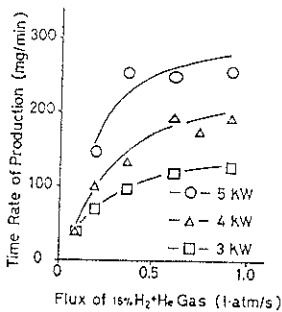


Fig. 10 Plasma sputtering apparatus.

① Anode ② Grid ③ Specimen ④ Cathode



Gas flow rate V. S. particle size
(at 100 Torr)



Gas flow rate V. S. yields

Fig. 11 Plasma spattering.

同様のものを使用し、スタートは高圧の高周波を印加することによって行。補助電極はスタート時のみに作動する⁷⁾。

この装置の作動特性は Fig. 11 にあるように、流すガスの流量によって粒度と生成量が制御される。鉄微粒子で約 0.3 g/min (5 kW) とプラズマジェットよりもすぐれた効率を示している。この後の改良により更に効率の向上が見込まれている。

高温の蒸気を含んだプラズマは、凝結タンクの中で微粒子になり、内壁に付着するが、高温のプラズマ炎で常に照射されているので焼結して粗大化してしまう恐れがある。一度に長時間の運転を行わないようにせねばならない。長時間運転するには微粒子をエアロゾルのまま取出し、蒸発源から遠い場所で捕集する必要がある。

この装置は、生成効率の高い、試料カソード型の放電を利用しているが、放電が安定しているので、均質度の高い Fe, Ni, Ag, Si, SiC の微粒子が得られている。

2.2.5 レーザ加熱

アルミナ (Al_2O_3)、シリカ (SiO_2) のような低蒸気圧で電導性のない物質は、非移送型のプラズマジェットによっても蒸発出来るが、化合物は、熔融した場合、比重が小さいので、液滴がプラズマジェットの流れに吹きとば

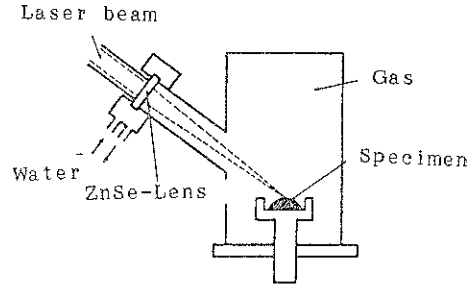


Fig. 12 CO_2 laser heating.

されてしまうという難点がある。

炭酸ガス連続レーザ (CW) 光を加熱源とするガス蒸発は吹きとばされることも、熱源が害されることもなく化合物には好適である。 Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , BN , SiC 等高温耐火物の数 10 nm 以下の超微粒子を作る装置がある (Fig. 12)⁸⁾。

光を利用するならば、他にもイメージ炉、太陽炉等色々考えられるがいずれも集光するために大きな開口面積の窓を蒸発容器に作らねばならない。しかしガス蒸発では微粒子が発生すると容器の中に浮遊し窓にも付着するので光を遮ってしまうことになるので使用出来ない。高エネルギーの平行光ならば、小さな窓から光を容器の中へ導入することが出来る。窓に微粒子が付着しないように保護することも出来る。

100 W 出力のレーザ光を、ZnSe のレンズで試料の上に集光して 100 W/mm² 以上の高エネルギー密度で加熱することが出来る。粉状の試料を散布した金属製試料台の一点にレーザ光を集光しておき、試料台を一定速度で走査し、集光点が全面的試料に照射されるようになっている。粉体粒子に単時間に高エネルギーを照射するので、真空蒸発におけるフラッシュ法のように瞬時に気化することが出来、種々の化合物がほぼそのままの成分比で微粒子化される。ZnS 系の種々のけい光体もこの方法でほぼ元の試料と同じ構造と特性を持った、数 10 nm の超微粒子が得られる⁹⁾。

生成効率は、物質によって異なるし、動作時の試料温度等については数値的なデータは得られていないが長時間の運転でも試料台の温度上昇は少く、ほとんどの光のエネルギーが試料の溶解と蒸発に利用されているものと考えられる。この点は、レーザ自体のエネルギー変換効率は 10% で抵抗加熱や放電加熱と比べかなり低い値であるが、試料加熱時における蒸発以外への熱の逸散を比べると、この方法ははるかに秀れている。蒸発試料にのみエネルギーを集中し、他の二者の場合のように余分な部分を加熱しないからである。

10.6 μm の赤外線は金属類には通常吸収されないので

利用出来ない。しかし鉄等のように粉体にする加熱され蒸発する場合もある。高出力レーザを用いれば金属への適用も可能であろう。この方法の開発当初においては、レーザの出力の限界から研究室規模の実験しか考えられなかったが、現在は kW の桁の出力のものが続々と現れ、工業的生産規模にも適用可能になっている。清浄が生命の超微粒子の製法としては効率も含め秀れたものに発展出来るものの一つと考えられる。

2.2.6 高周波プラズマ

高温のプラズマの中へ蒸発試料粉体を送り込み、加熱蒸発する方法がある¹⁰⁾。プラズマジェットの吹き出しノズルの横から粉体を送り込み、ジェットプラズマ中で加熱溶融して、そのまま対称物に吹きつけて表面塗装するプラズマ溶射の方法と似ている。吹きつけ対称物の代わりに冷えた不活性ガスの空間にすれば、溶けて球状になった粉体粒子は、気体中でそのまま凝固し、球状の粒になる。これはアトマイゼーションといって球状粒子を作る方法として有名である。粒子の大きさは数 μm から数 $10\ \mu\text{m}$ である。いずれの場合も粉体粒子を溶融することが目的であるから温度は蒸発を目的とするほど高くなく、高温の保持時間も短い。従って蒸気の発生は少く、超微粒子すなわち煙の発生はむしろ抑制されている。

この方法で超微粒子を作るには試料粉体を出来るだけ高温に、且つ長時間プラズマの中に保持する必要がある。プラズマジェットは高速なので、その中に入った試料粉体も高速で流され、冷却するのも速い。ジェット流が冷えないように、ジェット炎の尾を先の方まで加熱しておけばよいわけである。加熱方法として RF プラズマを用いたものに、ハイブリッド D. C. プラズマトーチ法¹⁰⁾がある (Fig. 13)。

数 MHz (RF) の高周波を気体の入った容器の外部から印加すると無電極放電を生じてプラズマが発生する。特に気体は流さなくても発生するものであるから、試料

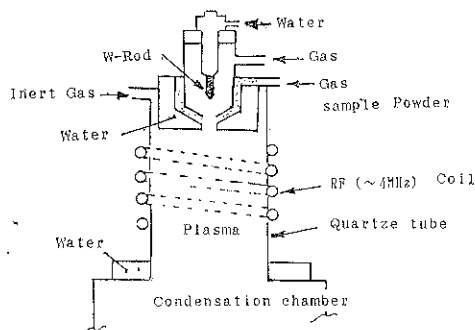


Fig. 13 Hybrid plasma heating (schematic). (T. Yoshida, T. Tani, H. Nishimura and K. Akashi, 1983).

は吹き流されることはない。従って蒸気が発生する時間を長くとることが出来る。しかし実際は重力のために試料自体が落下してしまうので一定の場所のプラズマの中に留まることが出来ない。この点をどのように改善するかが一つの鍵である。その他試料を入れた場合の放電の安定化等色々な困難はあるが、高いエネルギー効率が期待出来る有望な方法の一つである。

2.3 捕集

大量に微粒子を発生させたあとの、捕集の問題は、加熱法と同様に重要である。捕集後の超微粉の用途によって、その方法も色々工夫されねばならない。

2.3.1 熱沈着 (Thermal Precipitation)

超微粉の捕集の基本である。煙の煤は冷たい所に付着する。正確にいうと温度差があると温度の低い方へ煙の中の微粒子が移動する (熱泳動)。この事実は、前世紀に Faraday によってすでに論ぜられている¹¹⁾。煙の温度が壁より高ければ壁の近くに温度勾配が出来るので煙の微粒子は壁の方へ浮動して表面へ沈着する。温度勾配が大きいくほど浮動する量は大きくなる。壁にそって流れる煙の速度が沈着する速さよりもはるかに速ければ、微粒子は壁につかない。ガス蒸発の基本装置では発生した煙が対流で容器の壁にふれた部分に微粒子を黒く析出するのが観察されるが、微粒子の堆積層が厚くなると、表面温度が高くなって、温度勾配が少くなるので微粒子が付着しなくなる。

液体窒素、冷凍機、水冷、空冷等によって冷却した金属あるいはガラスの捕集板を煙の通り路に設置して、この上に付着させる方法をとる。煙との温度差が重要なので、煙の温度はなるべく高い場所がよい。その観点では捕集板は蒸発源に近い方がよいことになるが、あまり近いと蒸発源の輻射熱によって沈着した微粒子層が加熱される恐れがある。超微粒子は通常よりも低い温度で融けたり焼結したりする。冷却板の初期に付着した部分と付着層が厚くなった場合の表面とで組織が異っており、表面部分は粒子が融合しかけたり粗大化したりしている (Fig. 14)。

これをさけるためには、あまり微粒子層を厚くつけないで運転をやめるか、捕集板を蒸発源から遠ざけて微粒子層をはがしてしまう必要がある。蒸発源から遠い所に捕集板をおき、煙をそこまで流して来て捕集する場合は、煙の温度が低くなっているから、液体窒素等で出来るだけ低温にする必要がある。

2.3.2 フィルタ

$1\ \mu\text{m}$ 以下の粒子のフィルタは存在しており水の純化等に使われているが目づまりするので捕集には利用出来ない。初期には多少のもれはあるが通常の粉体用のバグ

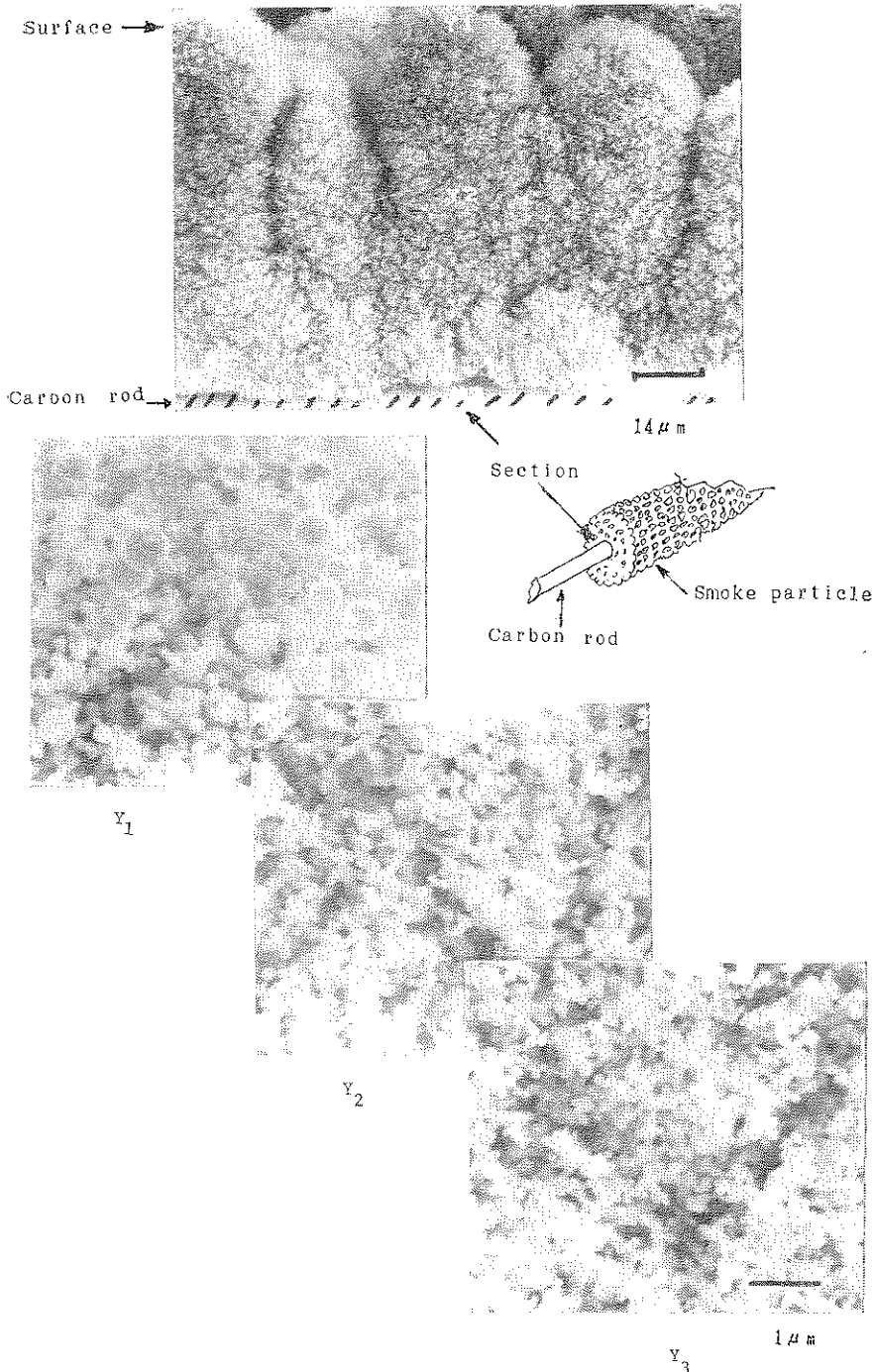


Fig. 14 Size dependence on the thickness of deposit layers.

フィルタやメッシュフィルタが有効である。目づまりを逆に利用することにより実用的な捕集が行える。ただし煙の温度が高いのでフィルタ類は冷却出来るものでなければならない。金属微粒子の場合には特に注意せねばな

らない。切角、捕集出来ても固く焼結してしまうからである。捕集する場所の煙の流れも高速であってはならない。これも固い目づまりと焼結をおこすからである。Al₂O₃ SiC、等高融点化合物超微粒子の捕集には適して

いる。適当な時間でとりかえなければならないことは勿論である。

2.3.3 液体捕集法

超微粒子同志は一度接触すると、容易にはなれない。超微粒子の集合—超微粉が煤と同様フワフワで低密度であるのは、粒子同志がくっつき合って網目を作り、これにくいからである。

通常の方法で捕集された超微粉は上記のような理由で粒子がいつもネックレのように索がっている。金属類は、粒子間の接点部分が度々融着している。表面が極めて清浄な微粒子同志が接触した場合は、高温にしなくても同種の原子間では互に融合してしまうと考えられる。このように一度集めた超微粉を、再び個々の粒子まで完全に分散させることは困難である。

学術的興味からも、応用の面でも、出来た超微粒子

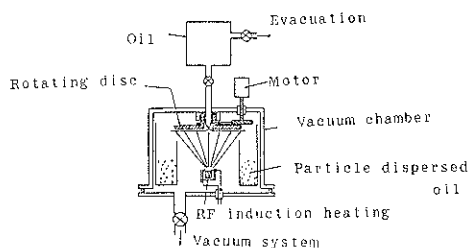


Fig. 15 Vacuum evaporation of rotating oil surface (VEROS method).

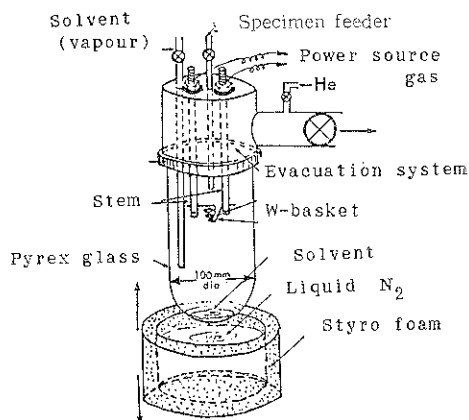


Fig. 16 Frozen solvent collector.

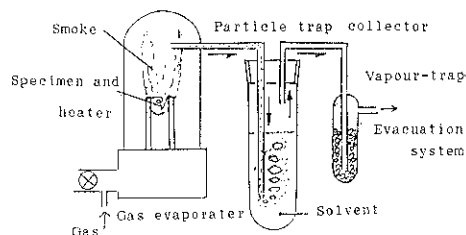


Fig. 17 Liquid solvent collector. (K. Kimura and S. Bandow, 1983).

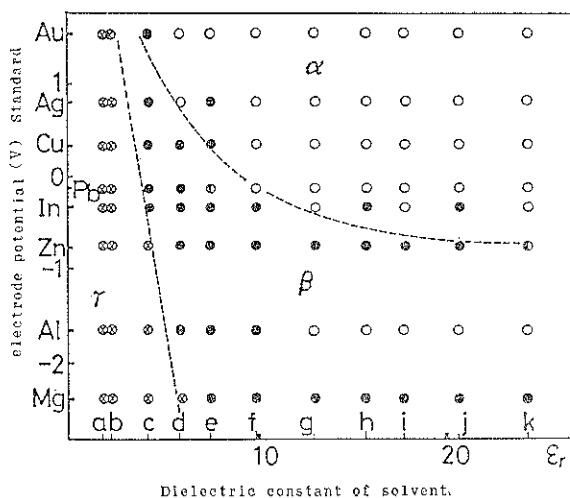


Fig. 18 Dispersibility of colloidal system as functions of metal species and kind of solvent¹⁵⁾.

α : dispersion, β : floculation, γ : coagulation

a) hexane, b) benzene, c) ether, d) ethylacetate, e) tetrahydrofuran, f) dichloroethane, g) benzyl alcohol, h) 2-butanol, i) butanol, j) acetone, k) ethanol

を、個々の粒子が孤立した状態で捕集したい場合がある。そのために、粒子同志が直接接触しないように何か別の物質の中に分散させて捕集する方法がある。

a) 蒸気圧の低い液体、拡散ポンプ油等の液膜面を装置の内壁に作り、その上に微粒子を付着させる¹²⁾ (Fig. 15)。

b) 任意の分散媒の液体 (エーテル、アルコール等) を液体窒素で冷却して、蒸気圧の低い固体を装置の内壁に作り、その上に微粒子を付着させる。冷却を止めれば液体の中へ分散する¹³⁾ (Fig. 16)。

c) 液体の中へ微粒子の煙導入用細管を引込み液面を低圧に排気して、煙を液体の中へ泡として吸込み、微粒子を液体の中へ分散させる^{14, 15)} (Bubbling) (Fig. 17)。

等がある。

この捕集方法は、種々の溶液による色々な物質コロイド溶液を物理的に作っていることになる。特に金属のコロイド溶液は、化学的方法では、白金等特定の金属を除いては作られていない (Fig. 18)。多くの応用が期待されると同時に、超微粒子の表面処理は重要な問題で、製造初期に表面処理を行ってしまうこの捕集法は基本的なものになるであろう。

2.4 超微粒子膜

超微粉として一度集めてから種々の操作を加えるのではなく、真空蒸着膜と同様、捕集時の微粒子の堆積膜そのものを利用する方法もある。超微粒子の堆積したものであるから Fig. 14 のように中に空間がたくさんあるスポンジのようなもので、真空蒸着膜よりもはるかに低い密度である。この金属膜は種々の興味ある電気的特性を示す^{16, 17)}。

煙を細管で吸引し、 μm の桁のノズルから低圧の容器の中へ吹き出して、内部においた固体表面へ微粒子膜を作る方法もある。これは煙を単に面上に堆積させる場合のスポンジとは異なり、密度の高い膜が出来る。膜厚は任意で、面上を走査することにより面でも線でも作ることが出来る¹⁸⁾。

ここでは、膜の製法としての、超微粒子製法のあることをのべるに止めるが、これも超微粒子特有の基本的技術の一つとして特筆すべきものである。

3. おわりに

総論と云っても、電子ビーム法¹⁹⁾を始めとして国内外に特筆すべき例はたくさんあるが、紙面の都合もあり、

全てはつくせなかった。はじめにものべたように気体中での蒸発、拡散、凝結の機構についての理論的予測は困難で、場合場合による、半実験的経験則の積重ねに頼らざるを得ない。然し、“新しい微粒子の製造装置、それは先ず作ってみなければわからない”という段階は脱しつつあるようである。

文 献

- 1) K. Kimoto, Y. Kamiya, M. Nonoyama and R. Uyeda: Jpn. J. Appl. Phys. **2**, 702 (1963).
- 2) S. Yatsuya, S. Kasukabe and R. Uyeda: Jpn. J. Appl. Phys. **12**, 1675 (1973).
- 3) S. Kashu, M. Nagase, C. Hayashi, R. Uyeda, N. Wada and A. Tasaki: Proceed. 6th Intern. Vacuum Cong. 491 (1974).
- 4) "Ultrafine Particles" ed. W. E. Kuhn, H. Lamprey, C. Sheer (John Wiley and Son, 1963) p. 129.
- 5) 宇田雅廣, 大野 悟: 日本金属学会講演概要 (1981) p. 185.
- 6) N. Wada: Jpn. J. Appl. Phys. **8**, 551 (1969).
- 7) H. Oya, T. Ichihashi and N. Wada: Jpn. J. Appl. Phys. **21**, 554 (1982).
- 8) M. Kato: Jpn. J. Appl. Phys. **15**, 757 (1976).
- 9) 和田伸彦, 加藤 学, 五藤俊明, 大野勝利: 日本物理学会 京都 (1985).
- 10) T. Yoshida, T. Tani, H. Nishimura and K. Akashi: J. Appl. Phys. **54**, 640 (1983).
- 11) H. H. Watoson: Proc. Faraday. Soc. **32**, 1073 (1936).
- 12) S. Yatsuya, K. Mihama and R. Uyeda: Jpn. J. Appl. Phys. **13**, 749 (1974).
- 13) N. Wada and M. Ichikawa: Jpn. J. Appl. Phys. **15**, 755 (1976).
- 14) K. Kimura and S. Bandow: Bull. Chem. Soc. Jpn. **56**, 3578 (1983).
- 15) K. Kimura and S. Bandow: Annual. Rev. Institute for Molecular Science, 142 (1986).
- 16) T. Fujita, K. Ohshima and N. Wada: Phys. Soc. Jpn. **27**, 1459 (1969).
- 17) 阿部 惇, 小川久仁, 西川雅博: National Tech. Rept. **26**, 467 (1980).
- 18) S. Kashu, E. Fuchita, T. Manabe and C. Hayashi: Jpn. J. Appl. Phys. **23**, L910 (1984).
- 19) S. Iwama, K. Hayakawa and T. Arizumi: J. Cryst. Growth. **66**, 189 (1984).
- 20) N. Wada: Proceedings of 14th Inter. Sympo. on Space. Scie. Tech. (ISTS) (1984) p. 1599.
- 21) N. Wada, M. Kato, M. Dohi, T. Sato and T. Gotoh: Proc. 15th ISTS (1986) p. 2173.