

## 超微粒子の製法 (化学的)

加 藤 昭 夫・陶 山 容 子\*

九州大学工学部 〒812 福岡市東区箱崎 6-10-1

\* ファインセラミックスセンター 〒456 名古屋市熱田区六野 2-4-1

(1987年7月6日受理)

### Preparation of Ultrafine Particles (Chemical Method)

Akio KATO and Yoko SUYAMA\*

Faculty of Engineering, Kyushu University

Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812

\* Japan Fine Ceramics Center

Mutsuno, Atsuta-ku, Nagoya 456

(Received July 6, 1987)

Needs for ultrafine and homogeneous ceramic powders have increased and many nonconventional powder preparation techniques have been developed. In the preparation of powders, it is important to control both chemical and physical characteristics of the powders to meet the requirements in their applications. An example of requirements for the starting powders for sintering is that the powders are consisted of small, spherical, and unaggregated particles with a narrow size distribution and to have a uniform and controlled chemical composition. In the present paper, the some of the recent preparation techniques of ceramic powders from solution and vapor phases will be described.

Preparation of ceramic powders from solution can be classified into precipitation and solvent-evaporation techniques. Among precipitation methods, the alkoxide process is receiving an increasing attention as a method to produce fine monosized and monodispersed spherical oxide particles. There are two methods for the powder preparation from vapor phase: evaporation-condensation (PVD) and vapor phase reaction (CVD). The application of PVD method is limited because of less volatile nature of refractory materials. CVD method as powder preparation technique can be characterized by: (1) highly discrete particles; (2) ultrafine powders with narrow particle size distribution; and (3) direct preparation of powders of metals and nonoxides in addition to oxides. In CVD method, applications of plasma and laser to the powder production is also receiving an increasing attention.

### 1. はじめに

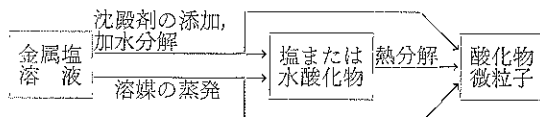
超微粒子の化学的製造法とは、化学反応を利用して物質の基本構成成分であるイオン、原子から核生成と成長の2つの過程を経て粒子をつくる方法である。この方法によれば、集積される原子やイオンの組合せによって多くの化合物粒子の製造ができ、また集積量を制御することによって、原理的には任意の大きさの粒子を作成できる。

超微粒子の化学的製造法は、固相法、液相法および気

相法に分けられるが、固相法の出発原料となる固相は液相法あるいは気相法で合成される。従って、ここでは液相および気相からの超微粒子製造法について述べる。

### 2. 液相からの超微粒子製造法

水溶液から酸化物微粒子を製造する方法は広く利用されている。液相からの微粒子製造法は沈殿法と溶媒蒸発法に大別できる。例えば、酸化物微粒子は次のようなプロセスで合成される。



酸化物微粒子の特性は沈殿と熱分解の両過程によって決まる。熱分解過程では分解温度の効果が支配的であるが、雰囲気の効果も大きい。いくつかの例では溶液から酸化物微粒子を直接得る方法もある。溶液からの微粒子製造法の特徴は組成の制御が容易なことで、複合酸化物の合成や微量成分の添加が容易である。しかし、溶液のもつイオンのオーダーでの化学的均一性を生成微粒子に保持させるためには工夫が必要である。

## 2.1 沈殿法

易溶性化合物の水溶液に沈殿剤として作用する陰イオンを含む水溶液を加え、易溶性化合物に由来する金属陽イオンを難溶性の水酸化物、酸化物、炭酸塩、シュウ酸塩などとして沈殿させる方法である。この際、2種以上の金属イオン原子を含む沈殿を同時に析出させる方法を共沈法という。

### 2.1.1 共沈法

電子セラミックスの多くは金属元素を2種以上含む複合酸化物で、原料粉体は高純度で組成が均一、焼結性のよい超微粒子であることが重要である。一般に行われている混合→固相反応→粉碎のプロセスによる粉体合成では、純度および組成の均一性に問題がある。これらの欠点を除き、優れた特性をもつ原料粉体の合成に共沈法が利用される。この方法は混合金属塩溶液から各成分の均一混合物を沈殿させ、これを熱分解して多成分系酸化物を得る方法である。この方法によって、固相反応法に比

べて化学的均一性と焼結性の高い粉体が得られる。例えば、Fig. 1 に示すように  $\text{ZrOCl}_2$  と  $\text{YCl}_3$  の混合溶液から、中和共沈法によって粒径が  $0.02 \mu\text{m}$  程度で焼結性の高い  $\text{Y}_2\text{O}_3$  固溶  $\text{ZrO}_2$  超微粒子が得られる<sup>1)</sup>。

共沈法の特別な場合、目的の陽イオン比をもつ precursor 化合物が存在する。例えば  $\text{BaCl}_2$  と  $\text{TiCl}_4$  の混合水溶液にシュウ酸を滴下する方法で Ba と Ti が 1:1 で原子スケールで混合した  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  が沈殿する<sup>2,3)</sup>。これの熱分解によって化学量論的組成をもち焼結性が良い  $\text{BaTiO}_3$  粉体が得られる。類似の方法で固溶体の precursor ( $\text{Ba, Sr}$ )  $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  や各種のフェライトが得られる<sup>4)</sup>。

一般的には、沈殿生成の条件は金属イオンによって異なるので、沈殿の分別をできるだけ避けるために、十分な濃度の沈殿剤を用いたり、溶液を激しくかくはんしながら沈殿生成を行う。

### 2.1.2 均一沈殿法

沈殿を生成させるため溶液へ沈殿剤や pH 調整溶液を添加すると、溶液と添加溶液の接触部分で局所的に沈殿が生成する。これを防いで溶液内で均一に沈殿生成が起こるようにするのが均一沈殿法である。すなわち、pH を変化させて沈殿生成を行う場合、アンモニア水などを直接に添加するのではなく、尿素を添加する。尿素水溶液を加熱すると  $70^\circ\text{C}$  付近から  $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{CO}_2$  のように加水分解して沈殿剤 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) が生成する。生成する沈殿剤は直ちに消費されるので、その濃度はつねに低い。従って、この方法では沈殿剤の生成速度、すなわち粒子成長速度が制御でき、凝集の少ない超微粒子が得られる。Fig. 2 に  $\beta\text{-FeOOH}$  粒子の例を示す<sup>5)</sup>。

尿素の加水分解によって Fe, Al, Sn, Th, Zr などの水酸化物または塩基性塩のほか、リン酸塩、シュウ酸塩、硫酸塩、炭酸塩の均一沈殿もできる。

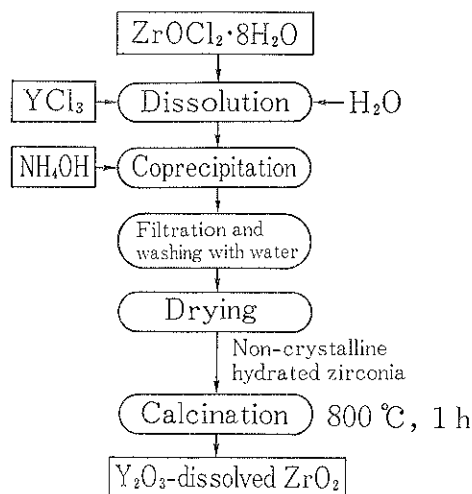


Fig. 1 Preparation of zirconia by coprecipitation method.

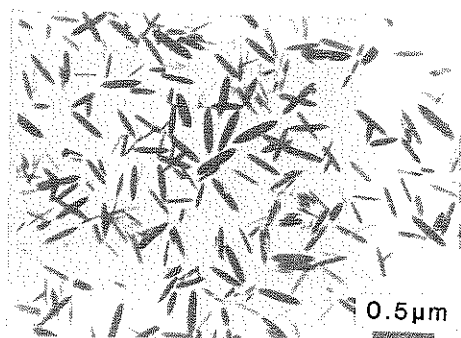
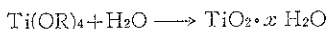


Fig. 2  $\beta\text{-FeOOH}$  particles prepared by homogeneous precipitation from the system  $\text{FeCl}_3\text{--}(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  at  $75^\circ\text{C}$ <sup>5)</sup>.

### 2.1.3 アルコキシド加水分解法

金属アルコキシド  $M(OR)_n$  ( $M$ : 金属元素,  $R$ : アルキル基) は一般にアルコールに可溶であり, 水によって容易に加水分解し, アルコールと酸化物あるいはその水和物に分解する。加水分解条件の選択によって, 粒径が数 nm から数 10 nm の単一酸化物や化学組成が均一な複合酸化物超微粒子を得ることができる。

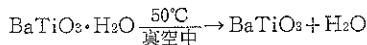
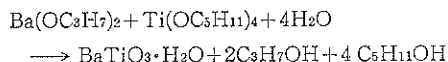
アルコキシド法の興味ある応用は, 粒径が均一で凝集のない等方的な形をもつ粒子の製造であり,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$  の合成例がある。例えば,  $TiO_2$  は, チタニウムテトラエトキシド ( $Ti(OC_2H_5)_4$ ) あるいは, チタニウムテトライソプロポキシド ( $Ti(i-OC_3H_7)_4$ ) の加水分解反応によって合成する。



この反応の生成物は  $TiO_2$  の水和物で, 非晶質である。粒径は, 水の濃度あるいはアルコキシドの濃度によって制御でき,  $Ti(i-OC_3H_7)_4$  からは平均粒径 0.07~0.3  $\mu m$  の等方的な形の各種  $TiO_2$  超微粒子が,  $Ti(OC_2H_5)_4$  からも各種粒径の球状  $TiO_2$  超微粒子が得られる<sup>6)</sup>。 $SiO_2$  超微粒子もシリコンアルコキシドから同様の方法で得られる。Fig. 3 に  $SiO_2$  粒子を例示する<sup>7)</sup>。

2種の金属アルコキシドの加水分解により, 種々のペロブスカイト化合物微粒子が合成されている。代表的なペロブスカイト化合物であるチタン酸バリウム ( $BaTi$

$O_3$ ) の合成反応は次のようである。



このようにして得られる  $BaTiO_3$  は, 平均粒径 5 nm, 純度は 99.98%,  $Ba/Ti$  比は 0.999 である<sup>8)</sup>。

アルコキシド法は, 通常の沈殿法とは異なり, アルカリを用いずに加水分解でき, しかも不純物となる陰イオンを生成しないため, 高純度の単一および複合酸化物微粒子の製造法として今後重要になると思われる。金属アルコキシドを加水分解して得られるゲルの加熱で通常の方法よりはるかに低温でガラスを製造することもできる。

### 2.2 溶媒蒸発法

沈殿法にはつぎの問題点がある。①沈殿がゲル状で水洗, ろ過が困難である。②沈殿剤 ( $NaOH$ ,  $KOH$ ) が不純物として混入する。③沈殿剤に熱分解できる  $NH_4OH$ ,  $(NH_4)_2CO_3$  を用いると  $Cu^{2+}$  や  $Ni^{2+}$  は可溶性錯イオンを形成する。④沈殿の際に各成分が分離する。⑤水洗において沈殿物の一部が再溶解する。これらの問題を解決するため, 溶媒蒸発法が開発された。

溶媒蒸発法では, 溶液を小滴に分割して成分の偏析が起こる体積を最小にすることと蒸発を急速に行って液滴内での成分の偏析を最小にすることが重要で, いずれの方法も噴霧法を用いる。噴霧法では, 成分の蒸発がなければ粒子内での組成は原溶液と等しく, 沈殿操作がないので多成分酸化物粉体が合成できる。噴霧法は噴霧雰囲気温度によって数種の方法に分けられる (Fig. 4)。

#### 2.2.1 凍結乾燥法

金属塩水溶液を低温液体上に噴霧して液滴を瞬間的に凍結し, 低温減圧下の昇華による脱水の後, 熱分解で微

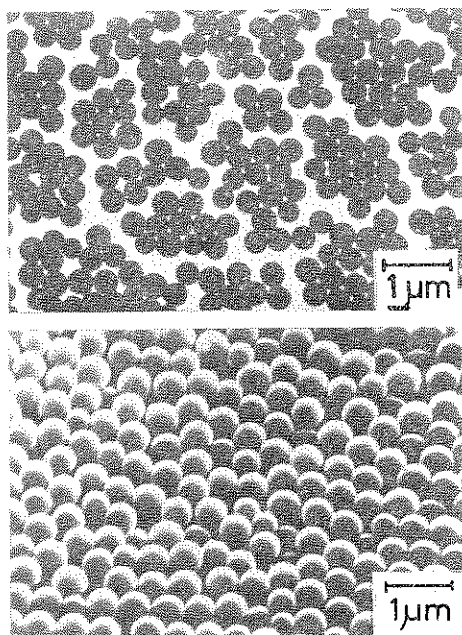


Fig. 3  $SiO_2$  particles prepared by hydrolysis of alkoxide. upper: TEM image, lower: SEM image.

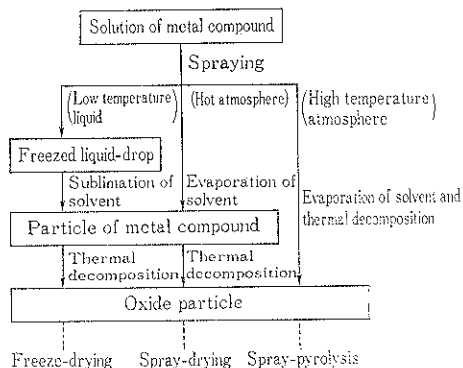


Fig. 4 Preparation of oxide powders from solution of metal compound by solvent-evaporation method.

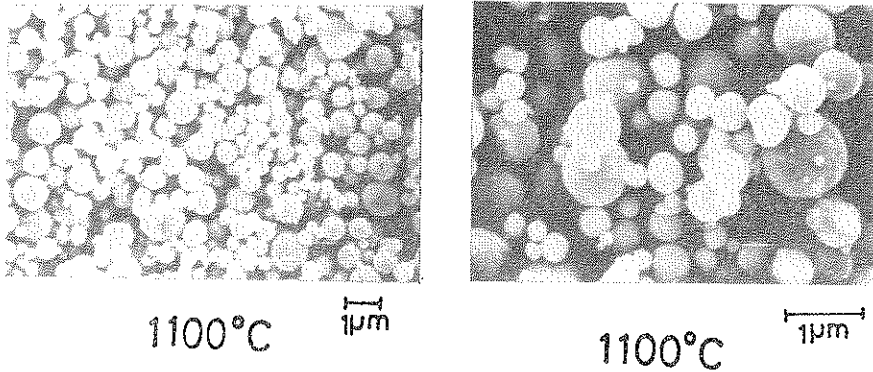


Fig. 5 Spherical Ag particles prepared by spray-pyrolysis of  $\text{AgNO}_3$  solution<sup>9)</sup>.

粒子を得る方法で、組成が均一で反応性、焼結性の高い微粉体が得られる。乾燥中に凍結液滴の収縮がないので、生成粉体の表面積が大きい。

### 2.2.2 噴霧乾燥法

溶液を熱風中へ噴霧し、急速に乾燥させる方法である。粉体懸濁液を噴霧乾燥する方法が、造粒法や微量成分の均一添加法として広く利用されている。

### 2.2.3 噴霧熱分解法

溶液を高温雰囲気中へ噴霧し、瞬間的に溶媒の蒸発と金属塩の熱分解を起こさせて一段の操作で酸化物微粒子を得る方法である。噴霧熱分解法は連続運転に適している。噴霧熱分解法では、溶液を加熱した反応器中、あるいは火炎中へ噴霧する。この方法において、雰囲気温度が酸化物の融点以上であれば粒子は溶融状態を経由し、流動性のよい真球状粒子が得られる。また、この方法は高温で酸化物が不安定な貴金属（例えば Ag, Au など）の粒子製造へも応用できる。球状金属粒子を Fig. 5 に示す<sup>9)</sup>。

## 3. 気相からの超微粒子製造法

気相からの微粒子生成には、気相化学析出法 (Chemical Vapor Deposition, CVD 法) と気相物理析出法 (Physical Vapor Deposition, PVD 法) がある。

PVD 法は、化学反応を伴わず、目的の化合物と同じ組成の固体を高温加熱するか、何らかの方法で強制的に蒸発させ、急冷、凝縮させて微粒子化する方法である。この方法で単一および複合酸化物、炭化物あるいは金属の粒径が  $0.1 \mu\text{m}$  以下の超微粒子が得られる。金属を不活性ガス中で蒸発-凝縮させるガス中蒸発法では、ガス圧によって生成金属粒子の大きさを制御できる。この方法による平均粒径  $0.03 \sim 0.1 \mu\text{m}$  の各種金属微粉体が市販されている。

CVD 法 (気相化学反応法) は揮発性金属化合物蒸気

の化学反応によって目的物質を合成する方法である。気相化学反応には単一化学種の熱分解 ( $\text{A(g)} \rightarrow \text{B(s)} + \text{C(g)}$ ) と 2 種以上の化学種間の反応 ( $\text{A(g)} + \text{B(g)} \rightarrow \text{C(s)} + \text{D(g)}$ ) とがある。前者では、 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{SiC} + 3 \text{HCl}$  のように目的元素をすべて含んだ適当な化合物の存在が前提となるのに対し、後者では多くの組み合わせが可能で応用が広い。気相反応法はつぎの特徴をもつ。①原料金属化合物が揮発性で精製が容易であり、かつ生成粉体は粉砕が不要なので、生成物が高純度である。②生成粒子の凝集が少ない。③反応条件によって粒径分布の狭い超微粒子が容易に得られる。④雰囲気制御が容易で、酸化物のほかに、ほかの方法では直接製造が困難な金属、窒化物、炭化物、ホウ素などの非酸化物超微粒子に適用できる。気相反応の原料には製造が容易で蒸気圧が高く、反応性も比較的高い金属塩化物が広く用いられる。ほかにはオキシ塩化物  $\text{MO}_x\text{Cl}_m$ 、アルコキシド  $\text{M(OR)}_n$ 、アルキル化合物  $\text{M(R)}_n$ 、金属蒸気などが用いられる。工業的に実施されている気相反応法に、炭化水素の熱

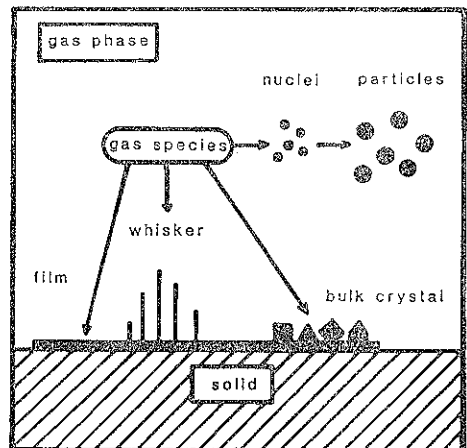


Fig. 6 Type of solid deposits from vapor phase.

**Table 1** Equilibrium constants for the deposition of solid from gaseous systems and powder formation<sup>10)</sup>. (Equilibrium constant based on 1 mole of metal source.)

| Reaction system       |                                                                 | Product                        | Equilibrium constant<br>(log $k_p$ ) |                 | Formation of powder |   |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|-----------------|---------------------|---|
|                       |                                                                 |                                | 1000°C                               | 1400°C          |                     |   |
| Oxides                | SiCl <sub>4</sub> -O <sub>2</sub>                               | SiO <sub>2</sub>               | 10.7                                 | 7.0             | ○                   |   |
|                       | TiCl <sub>4</sub> -O <sub>2</sub>                               | TiO <sub>2</sub> (A)           | 4.6                                  | 2.5             | ○                   |   |
|                       | TiCl <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O                             | TiO <sub>2</sub> (A)           | 5.5                                  | 5.2             | ○                   |   |
|                       | AlCl <sub>3</sub> -O <sub>2</sub>                               | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7.8                                  | 4.2             | ○                   |   |
|                       | FeCl <sub>3</sub> -O <sub>2</sub>                               | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.5                                  | 0.3             | ○                   |   |
|                       | FeCl <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>                               | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5.0                                  | 1.3             | ○                   |   |
|                       | ZrCl <sub>4</sub> -O <sub>2</sub>                               | ZrO <sub>2</sub>               | 8.1                                  | 4.7             | ○                   |   |
|                       | NiCl <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>                               | NiO                            | 0.2                                  |                 | ×                   |   |
|                       | CoCl <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>                               | CoO                            | -0.7                                 |                 | ×                   |   |
|                       | SnCl <sub>4</sub> -O <sub>2</sub>                               | SnO <sub>2</sub>               | 1.0                                  |                 | ×                   |   |
|                       |                                                                 |                                | 1000°C                               | 1500°C ≤ 1500°C | Plasma              |   |
| Nitrides and carbides | SiCl <sub>4</sub> -H <sub>4</sub> -N <sub>2</sub>               | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | 1.1                                  | 1.4             | ×                   |   |
|                       | SiCl <sub>4</sub> -NH <sub>3</sub>                              | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | 6.3                                  | 7.5             | ○                   |   |
|                       | SiH <sub>4</sub> -NH <sub>3</sub>                               | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | 15.7                                 | 13.5            | ○                   |   |
|                       | SiCl <sub>4</sub> -CH <sub>4</sub>                              | SiC                            | 1.3                                  | 4.7             | ×                   | ○ |
|                       | CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>                               | SiC                            | 4.5                                  | (6.3)           | ×                   | ○ |
|                       | SiH <sub>4</sub> -CH <sub>4</sub>                               | SiC                            | 10.7                                 | 10.7            | ○                   |   |
|                       | (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si                              | SiC                            | 11.1                                 | 10.8            | ○                   |   |
|                       | TiCl <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>               | TiN                            | 0.7                                  | 1.2             | ×                   |   |
|                       | TiCl <sub>4</sub> -NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>              | TiN                            | 4.5                                  | 5.8             | ○                   |   |
|                       | TiCl <sub>4</sub> -CH <sub>4</sub>                              | TiC                            | 0.7                                  | 4.1             | ×                   | ○ |
|                       | TiI <sub>4</sub> -CH <sub>4</sub>                               | TiC                            | 0.8                                  | 4.2             | ○                   |   |
|                       | TiI <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> | TiC                            | 1.6                                  | 3.8             | ○                   |   |
|                       | ZrCl <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>               | ZrN                            | -2.7                                 | -1.2            | ×                   |   |
|                       | ZrCl <sub>4</sub> -NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>              | ZrN                            | 1.2                                  | 3.3             | ○                   |   |
|                       | ZrCl <sub>4</sub> -CH <sub>4</sub>                              | ZrC                            | -3.3                                 | 1.2             | ×                   |   |
|                       | NbCl <sub>4</sub> -NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>              | NbN                            | 8.2                                  | 8.1             | ○                   |   |
|                       | NbCl <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>               | NbN                            | 4.3                                  | 3.7             | ○                   |   |
|                       | MoCl <sub>5</sub> -CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub>              | Mo <sub>2</sub> C              | 19.7                                 | 18.1            | ○                   |   |
|                       | MoO <sub>3</sub> -CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub>               | Mo <sub>2</sub> C              | 11.0                                 | (8.0)           | ○                   |   |
|                       | WCl <sub>6</sub> -CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub>               | WC                             | 22.5                                 | 22.0            | ○                   |   |
| Metals                | SiH <sub>4</sub>                                                | Si                             | 6.0                                  | 5.9             | ○                   |   |
|                       | WCl <sub>6</sub> -H <sub>2</sub>                                | W                              | 15.5                                 | 15.5            | ○                   |   |
|                       | MoO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>                                | Mo                             | 10.0                                 | 5.7             | ○                   |   |
|                       | NbCl <sub>5</sub> -H <sub>2</sub>                               | Nb                             | -0.7                                 | 1.6             | ○                   |   |

○: powders were formed, ×: powders were not formed.

分解によるカーボンブラック、亜鉛蒸気の酸化による ZnO、金属塩化物蒸気の酸素分解あるいは加水分解による TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、などの微粉体製造がある。これらのほかに、気相反応法は SiC や Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> などの耐熱性の炭化物や窒化物の高純度微粉体の製造法としても注目

されている。ここでは CVD 法についてのべる。

### 3.1 粒子生成の条件

気相から生成する固体の形態は反応系の種類、反応条件によって大きく変わる (Fig. 6)。気相反応による粒子生成は、気相での均一核生成とその成長よりなる。核

生成速度は過飽和比（実際の蒸気圧/平衡蒸気圧,  $P/P_0$ ）に対して非常に敏感で、微粉体を得るためには、高い過飽和度を実現して多数の核を気相で生成させなければならない。気相反応によって固体が析出する場合の過飽和比は、総括反応の平衡定数に比例するので、粉体生成では平衡定数の大きい反応系が必要である。実際、気相反応による酸化物、窒化物および炭化物粉体の生成には平衡定数が  $10^2 \sim 10^3$  以上（金属源 1 モル当り）の反応系が必要である（Table 1）。<sup>10)</sup> しかし、化学反応が含まれるので反応速度の問題があり、平衡定数が大きいことは十分条件ではない。気相反応法による粒子生成では、反応温度および反応ガス組成で粒子の大きさが制御できる。そして、気相反応法では、均一核生成は主として初期に起こり、粒径分布の狭い粉体を得られる。

### 3.2 合成法

CVD 法には、化学反応に用いる熱源の違いによって、プラズマ法、レーザ法、電気炉法、化学炎法がある。電気炉法の温度域は実用上  $1500^\circ\text{C}$  以下である。これに対し、プラズマ法やレーザ法では容易に数千度の高温で反応が行える。

気相反応法によって生成する粒子の性質は、反応系の物理化学的特性のほかに、反応器の構造、加熱方法および温度勾配、反応ガスの予熱および反応器への導入法、など装置因子に著しく影響をうける。

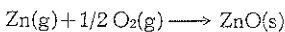
#### 3.2.1 酸化物超微粒子の合成

気相反応法による酸化物粒子の生成は、次の 3 つの基本的な型に分けられる。

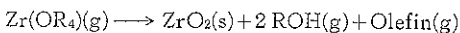
##### 1) 揮発性金属塩化物の酸化または加水分解



##### 2) 金属蒸気の酸化



##### 3) 金属化合物の熱分解



加水分解における  $\text{H}_2\text{O}$  の供給には、直接法と  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_x\text{H}_y + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  などの反応を利用する間接法とがある。金属塩化物蒸気の加水分解反応は酸素分解反応より速度が大きく、より微細な酸化物粒子を与える。

Table 1 にもみられるように、酸化物の生成反応の多くは  $1000^\circ\text{C}$  程度で比較的大きな平衡定数を持ち、実際、 $1000^\circ\text{C}$  前後での反応で収率よく粒子を合成できる。従って、種々の酸化物微粒子の合成に電気炉法が用いられる。

加水分解反応は金属塩化物を火炎中に供給して行う場合が多い。 $\text{H}_2\text{-O}_2$  炎や  $\text{C}_x\text{H}_y\text{-O}_2$  炎による揮発性金属

ハロゲン化物からの平均粒径  $7 \sim 16 \text{ nm}$  の  $\text{SiO}_2$ , 数  $\sim 50 \text{ nm}$  の  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  など各種酸化物微粒子の合成例がある。このような化学炎法あるいはプラズマ法においても、酸化物の熔融状態での蒸気圧が低く、しかも安定な場合、炎の温度が十分に高いと酸化物粒子は熔融状態を経て生成するので流動性に富んだ真球状粒子となる。<sup>9)</sup>

#### 3.2.2 高融点窒化物および炭化物超微粒子の合成

窒化物や炭化物などの非酸化物粉体は、工業的には主として金属や金属酸化物から固相反応で合成されているが、気相反応法あるいは類似な方法が工業化されつつある。

金属塩化物と  $\text{NH}_3$  からの窒化物生成反応は Table 1 にみられるように大きな平衡定数を持ち、比較的低温で窒化物微粒子が合成できる。一方金属化合物蒸気の反応による炭化物生成については、平衡定数の大きい反応系では  $1500^\circ\text{C}$  以下で炭化物粉体が合成できるが、平衡定数は一般に低温では小さく、また反応速度も小さいので粉体生成には高温が必要である。このため、炭化物粉体の合成にはプラズマを利用した特許が多い。

Table 2 に気相化学反応法で得られる窒化物および炭化物粒子の粒径範囲を例示した<sup>11)</sup>。気相反応法で超微粒子が得られることがわかる。これらの窒化物や炭化物の粒子生成過程は、つぎの 3 つの型に分類できる。

A: 反応物間の付加物粒子の生成とその窒化物あるいは炭化物への熱分解

Table 2 Particle sizes of nitrides and carbides obtained by CVD method<sup>11)</sup>.

| Reaction system                     | Reaction temperature ( $^\circ\text{C}$ ) | Product                             | Particle size ( $\mu\text{m}$ ) |
|-------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| $\text{SiCl}_4\text{-NH}_3$         | 1000~1500                                 | $\text{Si}_3\text{N}_4\text{H}_6^*$ | 0.01~0.15                       |
| $\text{SiH}_4\text{-NH}_3$          | 500~900                                   | $\text{Si}_3\text{N}_4\text{H}_6^*$ | <0.2                            |
| $\text{TiCl}_4\text{-NH}_3$         | 600~1500                                  | TiN                                 | 0.01~0.4                        |
| $\text{ZrCl}_4\text{-NH}_3$         | 1000~1500                                 | ZrN                                 | <0.01                           |
| $\text{VCl}_4\text{-NH}_3$          | 700~1200                                  | VN                                  | 0.01~0.1                        |
| $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$          | 900~1400                                  | SiC                                 | 0.01~0.2                        |
| $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$ | plasma                                    | SiC                                 | <0.03                           |
| $\text{SiH}_4\text{-CH}_4$          | 1300~1400                                 | SiC                                 | 0.01~0.1                        |
| $\text{TiCl}_4\text{-CH}_4$         | plasma                                    | TiC                                 | 0.01~0.2                        |
| $\text{TiI}_4\text{-CH}_4$          | 1200~1400                                 | TiC                                 | 0.01~0.15                       |
| $\text{NbCl}_5\text{-CH}_4$         | plasma                                    | NbC                                 | 0.01~0.1                        |
| $\text{MoCl}_5\text{-CH}_4$         | 1200~1400                                 | $\text{Mo}_2\text{C}$               | 0.02~0.4                        |
| $\text{WCl}_6\text{-CH}_4$          | 1300~1400                                 | WC                                  | 0.02~0.3                        |

\* Product is non-crystalline compound containing N and H in excess of stoichiometric  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and crystallizes into  $\text{Si}_3\text{N}_4$  above  $1300^\circ\text{C}$  forming a compound of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

B: 窒化物あるいは炭化物の核生成とその成長

C: 金属粒子の生成とその窒化あるいは炭化

同一の反応系でも反応ガスの混合法や反応部への導入法によって粒子生成過程が変わる。粒子生成過程は生成粉体の特性に著しく影響を与える。その一例をつぎに示す。

$\text{TiCl}_4$  と  $\text{NH}_3$  との気相反応による  $\text{TiN}$  微粉体の合成の場合、 $\text{TiCl}_4$  と  $\text{NH}_3$  の混合温度によって粒子生成過程が異なる。混合温度  $250^\circ\text{C}$  以下の場合、まず  $\text{TiCl}_4$  と  $\text{NH}_3$  の付加物粒子が生成し、これが  $500^\circ\text{C}$  以上の高温部で  $\text{TiN}$  へ熱分解する (過程A)。一方、混合温度が  $600^\circ\text{C}$  以上の場合、 $\text{TiCl}_4$  と  $\text{NH}_3$  の気相反応によって  $\text{TiN}$  核が生成し、その成長によって  $\text{TiN}$  粒子が生成する (過程B)。金属塩化物とアンモニアは酸と塩基で、両者は容易に付加物を生成するので、混合温度による生成過程の変化は、金属ハロゲン化物- $\text{NH}_3$  系からの窒化物微粉体の生成反応に共通する特徴である。 $\text{TiCl}_4$ - $\text{NH}_3$  系からの  $\text{TiN}$  粒子は、過程Aでは多孔性の球状多結晶粒子で、粒径は  $0.01\sim 0.4\ \mu\text{m}$  と広い。過程Bによる場合、粒子は単結晶状で反応条件によって粒径  $0.1\ \mu\text{m}$  以下にできる。

次に気相化学反応法を利用した合成法の代表的なものを紹介する。

### 3.2.3 電気炉法

電気炉法では、反応管 (石英ガラス, ムライト, あるいはアルミナ製など) を電気炉で加熱し, 原料ガスを流通させて反応を行う。電気炉法では原料ガスが直接反応管に接触するので, 原料ガスと反応管材質との反応性や管からの生成物への不純物の混入に注意を要する。また, 反応によっては, 管壁への不均一核生成による析出物が優勢になって粉体の収率が低下することにも留意しなければならない。後述するプラズマ法, レーザ法では反応容器壁は低温に保つことができる。しかし, 電気炉法は簡単で安価な装置ででき, いくつかの酸化物 ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  など) 微粉体の合成については工業的に確立されている方法である。電気炉法はその実用上の温度域からして数百度から千数百度の比較的低温での合成に適している。従って, 3.2.1 項, 3.2.2 項でも触れたように種々の酸化物微粒子の合成, アンモニアガスをを用いた窒化物微粒子の合成, テトラメチルジシランを主としたポリシランなどの有機ケイ素化合物の熱分解 ( $750\sim 1100^\circ\text{C}$ ) による  $\beta$ - $\text{SiC}$  微粒子の合成に有効に適用される。

電気炉法による, 金属塩化物の気相酸化による  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 等の粒径  $1\ \mu\text{m}$  以下の単一酸化物超微粒子およびそれらの複合酸化物微粒子の合

成<sup>12)</sup>, あるいは金属塩化物とアンモニアとの気相反応による  $\text{TiN}$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ \* (Table 2 参照),  $\text{VN}$  等の窒化物, 金属ハロゲン化物とメタンとの気相反応による  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{SiC}$  などの炭化物超微粒子の合成<sup>13)</sup> については, 反応機構や生成物の組成, 粒径, 結晶型等の制御法について多くの研究がなされている。

### 3.2.4 プラズマ法<sup>14)</sup>

プラズマ法では主として熱プラズマを用いる。プラズマ炎に反応ガスを導入し, 反応ガスの化学結合を分解し, 活性度の高い粒子 (原子・分子, イオン, ラジカルなど) を作り出し, それらの反応によって目的の化合物を合成する。プラズマ法には, アークプラズマを用いる方法と高周波誘導加熱プラズマを用いる方法がある。

アークプラズマを用いて  $\text{SiC}$  あるいは  $\text{Si}_3\text{N}_4$  超微粒子が合成できる。すなわちシリカと黒鉛の混合粉を電極としてアルゴンプラズマを発生させると  $\beta$ - $\text{SiC}$  超微粉体が生成する。またプラズマジェット中に  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ - $\text{H}_2$  ガスを導入し熱分解反応を行うことによって, 平均粒径  $10\sim 20\ \text{nm}$  の  $\text{SiC}$  超微粒子が生成する。この  $\text{SiC}$  の純度は  $90\%$  で, あとの  $10\%$  は副生した炭素である。窒素アークプラズマを用い,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , または  $\text{H}_2$  を原料ガスとして粒径  $10\sim 50\ \text{nm}$  の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  微粒子が合成できる。

以上のようにアークプラズマを用いた  $\text{SiC}$  や  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の合成例はいくつかあるが, 生成物の収率は低く, 多量の C や未反応物を生成物中に含んでおり高純度のものは得られていない。またアークプラズマでは電極を用いるので生成物に電極からの不純物の混入もある。そこで, 最近では, 無電極放電である高周波誘導加熱プラズマを用いた合成が主流になっている。

高周波誘導加熱プラズマはアークプラズマに比べ, (1) プラズマの径が大きい, (2) 気体の流速を遅く保てる, (3) 無電極放電なので生成物に電極からの汚染がない, (4) 反応性気体の急速加温に有利である, 等の特長がある。一方, 原料ガスの組成や送込量の増加によってプラズマの冷却消滅が起こるなどの問題がある。

Fig. 7 は高周波誘導加熱プラズマによる  $\text{SiH}_4$ -CH 系ガスからの  $\text{SiC}$  超微粉体の合成装置である<sup>15)</sup>。ガス導入部は三重管構造になっており, 外側を Ar シースガス, 内側を Ar プラズマガス, 中心部を原料ガスが流れる。反応容器内の圧力は全ガス流量と真空排気速度で制御する。減圧下 ( $2.13\times 10^{-4}\ \text{Pa}$ ) で原料ガスを  $10000\ \text{K}$  のアルゴンプラズマの中心部に導入すると, 生成物がプラズマフレームから火炎となって析出し, アルミナ皿に

\*  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の化学量論比よりも過剰に N と H を含む非結晶化合物。

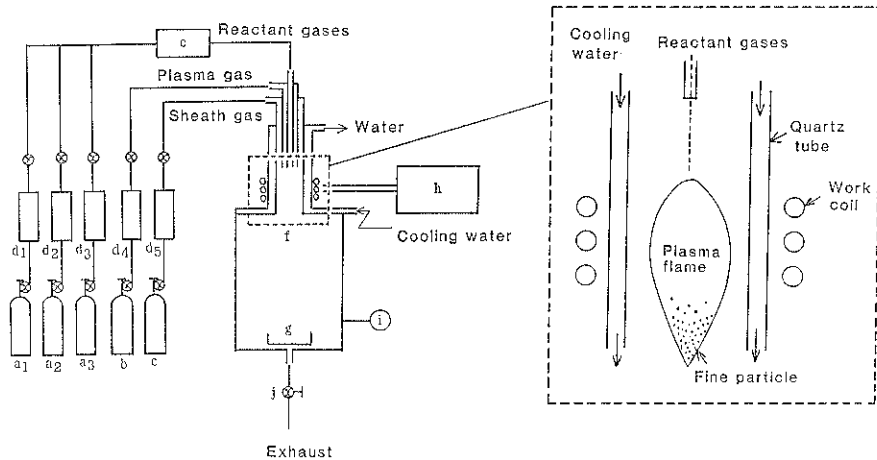


Fig. 7 RF-plasma reactor.

d: Flow meter e: Mass flow controller g: Alumina plate  
h: RF-power source i: Pressure gauge j: Valve

堆積する。原料ガスの C/Si モル比が 2.3~4.9 のとき、 $\beta$ -SiC のみが生成する。その収率は 70~90% で、これまでのプラズマ法に比べ非常に高い。生成した  $\beta$ -SiC の粒径は 5~10 nm で、原料ガスの C/Si モル比が大きくなると小さくなる。粒子の形は球状である。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  の合成では、窒素-アルゴンプラズマの尾炎部に、 $\text{SiH}_4$ - $\text{NH}_3$  ガスを導入し、粒径 10~20 nm の非晶質  $\text{Si}_3\text{N}_4$  微粒子が得られている。

プラズマ法による SiC と  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の合成では、他に、高周波プラズマと DC プラズマのハイブリッドプラズマを作り、 $\text{SiCl}_4$ - $\text{NH}_3$  ガスから粒径 30 nm 以下の非晶質  $\text{Si}_3\text{N}_4$  超微粉体が得られている。同様の方法で  $\text{SiCl}_4$ - $\text{CH}_4$  ガスからの  $\beta$ -SiC の合成も試みられている<sup>15)</sup>。プラズマ法による SiC 合成では、反応ガスの加熱温度が高すぎると炭素の副生量が増す。副生炭素を減少させるためには、反応ガスをプラズマの尾炎部に供給して反応温度を低下させる方法や水素濃度の増加が有効である。

SiC と  $\text{Si}_3\text{N}_4$  以外には、 $\text{Al}$ - $\text{NH}_3$  ガスからの AlN 超微粒子 (粒径 7~8 nm) の合成、 $\text{Al}$ - $\text{Si}$ - $\text{NH}_3$ - $\text{O}_2$  系ガスからの  $\text{Si}_3\text{N}_4$  及び  $\text{SiAlON}$  (サイアロン) 超微粒子の合成が行われている。また、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  水溶液をアルゴンプラズマ中に噴霧することによって粒径 10~40 nm の  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  微粒子が合成されている<sup>16)</sup>。

### 3.2.5 レーザ法

レーザ法は、レーザ光をエネルギー源として用い、気相での化学反応を行うもので、ガス分子がレーザ光を吸収することによって自己加熱され反応が起こる。他の間接

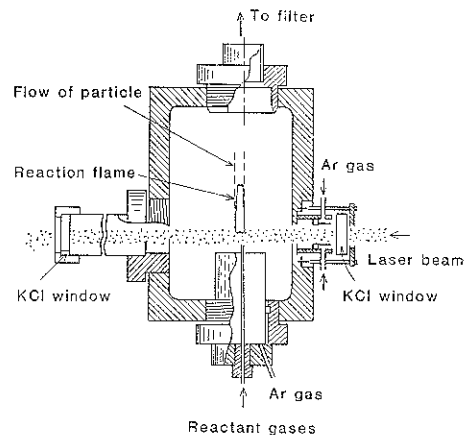
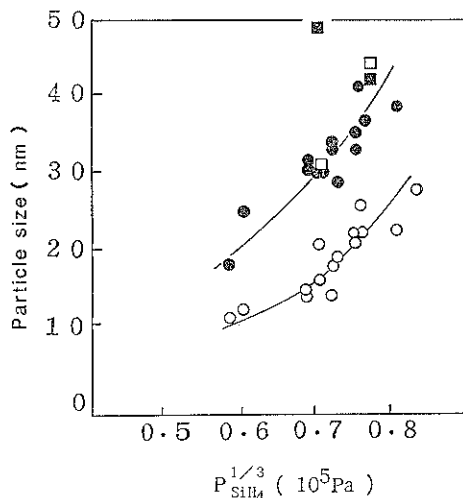


Fig. 8 Reactor for laser synthesis.

的な加熱方法に比べ、レーザ法はガス分子自身が直接加熱されることに起因する次のような利点を持っている。

①反応ガスのみが加熱され、反応容器は低温に保たれるので反応器壁からの不純物の混入がない。②すべての反応ガス分子に同じ温度と時間の熱履歴が与えられる。従って、③粒径や組成等の諸性質が均一な粒子からなる粉体を得られる。④合成プロセスの精密な制御も比較的容易であり、合成条件の再現性も高い。

レーザ法による微粒子の合成例には Si, SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  などがある。合成装置の反応容器の構造を Fig. 8 に示す。反応容器は真空ポンプで排気し、容器内の圧力は自動調節弁で所定の圧力に保持する。反応ガスを容器下方の内径 0.15 cm のノズルから容器内に導入し流通させる。 $\text{CO}_2$  レーザ光 (波長 10.591  $\mu\text{m}$ ) を塩化カ



■● : Particle size from surface area  
□○ : Crystallite size  
■□ : 0.9wt% B doped-SiC

Fig. 9 Size of  $\beta$ -SiC particles and partial pressure of  $\text{SiH}_4$  in laser synthesis (laser intensity:  $5250 \text{ W/cm}^2$ ).

リウム窓を通して反応ガス流と直交するように照射すると、反応ガスがレーザー光を吸収して加熱され、直径約  $0.5 \text{ cm}$ 、高さ  $1 \text{ cm}$  程度の安定な炎が形成される。生成した粒子は煙状となって上方に流れ、反応容器上部に取り付けたフィルタに捕集される。反応ガスの周囲にはアルゴンガスを流し、生成する粒子の拡散とそれによる KCl 窓の汚染を防いでいる。

$\text{SiH}_4$  と  $\text{C}_2\text{H}_4$  あるいは  $\text{CH}_4$  とからなる反応ガスから  $\beta$ -SiC 超微粒子が合成できる<sup>17)</sup>。 $\beta$ -SiC 粉体の収率は、供給した  $\text{SiH}_4$  を基準として 90% 以上の高い収率である。粒径は  $10 \sim 50 \text{ nm}$  のものがえられており、レーザー強度（反応温度）と反応ガス濃度によって変化する (Fig. 9)。比表面積から計算した平均径（等価球直径）(■, ●) が X 線回折線の幅から計算した結晶子径 (□, ○) より一般に大きい。

$\text{SiH}_4$  と  $\text{NH}_3$  の反応によって、粒径  $10 \sim 20 \text{ nm}$  で非晶質の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  球状粒子がえられる<sup>18)</sup>。 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}_3$ 、 $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{NH}_3$  などの有機ケイ素化合物の熱分解による SiC あるいは  $\text{Si}_x\text{C}_y\text{N}_z$  微粉体の合成も試みられている。

#### 4. おわりに

超微粒子の化学的製造法の現状を紹介した。多くの金属、酸化物、そして非酸化物について、現在、液相あるいは気相から高純度の超微粒子を製造することができる。液相法、気相法とも固相を新相とする相変化を含み、かつ多数の核生成が必要であるので系の高い過飽和度が要求されるため必然的に粒子の成長速度が大きい。このため、かつては合成過程における粒子の諸性質の科学的制御法の確立が不十分で、経験に頼る部分が多かった。しかし、高純度超微粒子の優れた特性が認められ、その合成法の研究が盛んになるとともに粒子特性の制御法を含む新しい微粒子合成法が確立されつつある。

超微粒子製造法の研究と開発の今後の発展が期待される。

#### 文 献

- 1) 月館隆明, 津久間孝次: セラミックス 17, 816 (1982).
- 2) K. S. Mazdhyasni, R. T. Dolloff and J. S. Smith II: J. Am. Ceram. Soc. 52, 523 (1969).
- 3) W. S. Clabaugh, E. M. Swiggard and R. Gilchrist: J. Res. NBS. 56, 289 (1956).
- 4) 佐々木宏: セラミックス 5, 964 (1970).
- 5) 加藤昭夫, 森満由紀子: 日化 1984, 800 (1984).
- 6) E. A. Barringer and H. K. Bowen: J. Am. Ceram. Soc. 65, C-199 (1982).
- 7) 東 保男, 田島義巳, 大島信男, 末広建介: 窯協誌 94, 559 (1986).
- 8) K. S. Mazdhyasni: Am. Ceram. Soc. Bull. 63, 591 (1985).
- 9) 加藤昭夫, 高山明彦, 森満由紀子: 日化 1985, 2342 (1985).
- 10) 加藤昭夫: セラミックス 19, 478 (1984).
- 11) 加藤昭夫: 表面 21, 65 (1983).
- 12) 陶山容子, 加藤昭夫ら: J. Am. Ceram. Soc. 59, 146 (1976); 日化誌 1976, 584 (1976); 1978, 356 (1978); 1982, 1758 (1982); Ceramurgia Intern. 5, 84 (1979).
- 13) 加藤昭夫: セラミックス 13, 625 (1978); 粉体工学会誌 18, 36 (1981); 化学工学 46, 524 (1982).
- 14) 奥田 博, 陶山容子: “'85 新素材展ガイドブック” (日本経済新聞社, 1985) p. 78.
- 15) 木島武倫, 小西幹郎: 窯協誌 93, 511 (1985).
- 16) 木島武倫: セラミックス 19, 471 (1984).
- 17) Y. Suyama, R. M. Marra, J. S. Haggerty and H. K. Bowen: Am. Ceram. Soc. Bull. 64, 1356 (1985).
- 18) W. S. Cannon, S. C. Danforth, J. S. Haggerty and H. K. Bowen: J. Am. Ceram. Soc. 65, 330 (1982).