

熱 CVD 法によるジルコニア膜合成時の堆積速度の推定

中村静夫・林 良茂*・川西琢也*・小松利照**・竹内昌史*

石川県工業試験場化学食品部, 920-02 金沢市戸水町 ロ-1

*金沢大学工学部物質化学工学科, 920 金沢市小立野 2-40-20

**花王(株), 640 和歌山市湊 1334

Numerical Analysis of Deposition Rates of Zirconium Thin Films by Thermal Chemical Vapor Deposition

Shizuo NAKAMURA, Yoshishige HAYASHI*, Takuya KAWANISHI*, Toshiteru KOMATSU** and Masashi TAKEUCHI*

Industrial Research Institute of Ishikawa, Ro-1, Tomizu-machi, Kanazawa-shi 920-02

*Department of Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kanazawa University, 2-40-20, Kodatsuno, Kanazawa-shi 920

**Kao Corporation, 1334, Minato, Wakayama-shi 640

[Received July 20, 1991; Accepted November 21, 1991]

Zirconia films were prepared by the CVD method using thermal decomposition of zirconium-tetra-*i*-propoxide with He gas under 20 kPa. The films on the substrate consisted of fine particles less than 1 μm and were metastable tetragonal-zirconia. The maximum deposition rate was 6 nm/s at 673 K and a reactant gas concentration of 0.05 mol%. The profile of deposition rate was calculated using a simplified reaction and coagulation model. The calculated results showed a good agreement with the experimental data under the operating conditions of 673 K and 0.07 mol%. Deposition rates for the system used are estimated with this model.

Key-words : Chemical vapor deposition, Zirconium, Numerical analysis, Ultrafine particle, Zirconium tetra-*i*-propoxide

1. 緒 言

ジルコニア固体電解質は、高い酸素イオン導電性を示すので燃料電池用隔壁、酸素センサなどに用いられる。これらの機能を向上させるためには電解質としての内部抵抗を低減させる必要があり、その有効な手段の一つとして固体電解質の薄膜化があげられる。特に、ガスのリーク発生がなく機械的強度に優れた膜を得る必要があり、この膜合成法としては CVD 法が最適であると考えられる¹⁾。

CVD 法には、Isenbarg による EVD 法²⁾など燃料電池用薄膜としての成膜が可能な手法もあるが、より低コスト化を目指すためには膜合成の高速化が望まれ、各種 CVD 法を用いた研究が活発に行われている。本研究では小宮山が提案した高速膜合成が可能な微粒子沈着 CVD 法³⁾に着目した。この手法による最適な装置あるいは実験条件を明らかにするための設計理論がまだ確立されておらず、膜合成の反応機構をも考慮したプロセス解析を必要としているのが現状である。しかし、最も単純な熱 CVD 法の場合でさえも反応機構を含む膜合成のプロセス解析が十分になされておらず⁴⁾、これまでのところ、経験による操作条件の

探索が主体となっている。

本研究では、ジルコニウムテトライソプロポキシドを出発原料とした微粒子沈着 CVD 法によるジルコニア膜合成を試み、操作条件である反応温度、供給原料濃度、キャリアガス流量を変化させたときの堆積速度分布について検討した。そして、単分散凝集モデル⁵⁾を用いて簡便な数値解析を試み、堆積速度分布の予測を行った。

2. 実験方法

図 1 は使用した装置の概略図を、図 2 は反応器の概略図を示したものである。反応器は、長さ 510 mm の平行平板型チャンネル構造であり、フランジ部にはテフロンパッキンを挟み込み反応器の気密を保持した。材質は加工性と使用する温度から炭素鋼とし、反応器の大きさは、幅 47

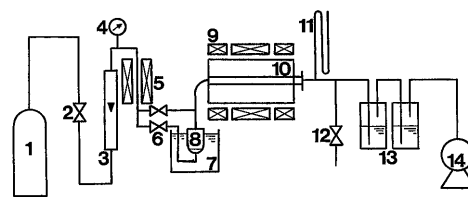


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus. (1) He cylinder, (2) Needle valve, (3) Flow meter, (4) Vacuum gage, (5) Gas heater, (6) Stop valve, (7) Oil bath, (8) Evaporator, (9) Electric furnace, (10) Reactor, (11) Hg-manometer, (12) Leak valve, (13) Powder removing bottle, (14) Vacuum pump.

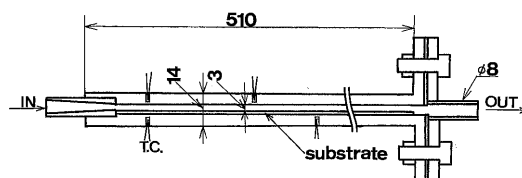


Fig. 2. Schematic diagram of reactor.

Table 1. Experimental condition.

time of reaction [min.]	30			
pressure [Pa]	2.00×10^4			
reactor temperature [K]	623, 653, 673			
He gas flow rate $\times 10^{-3}$ [mol/s]	1.49	2.37	3.33	3.92
ZrIP concentration at inlet of reactor [mol%]	0.01	0.01	0.01	0.01
	0.08	0.07	0.07	0.04

mm, 高さ3 mmの矩形断面とした。基板には24 mm \times 45 mm, 厚さ約0.15 mmのカバーガラスを用い, 反応器底面に幅の広い方がガスの流れに対して垂直になるように17枚連続に配置した。原料蒸発器には, 内径45 mm, 容量55 mlのガラス製充填瓶を用い, オイルバス内に浸漬して浴温度を変えることによって原料気化量を調節した。キャリアガスとしてHeを用い, 蒸発器と同じ温度に加熱した後, 蒸発器内で原料を同伴させ反応器に送りこんだ。そして, 反応器内で原料を熱分解させて基板上にジルコニア膜として堆積させた。反応系の圧力は, 供給ガス圧と反応器の後段に設置した真空ポンプにより制御し, 真空計で計測した。また, 反応温度は, 管状炉の温度を変えることによって調節し, 反応器の上下壁に埋め込んだ熱電対でその温度を測定した。実験は, キャリアガス流量, 反応温度及び供給原料濃度を変化させて行った。表1に実験条件をまとめて示した。

基板への堆積量は, 実験開始前後の基板の重量変化から求めた。また, 膜の表面構造は走査型電子顕微鏡 (SEM) により, 結晶状態はX-Ray Diffraction (XRD) により求めた。

3. 実験結果とその考察

3.1 堆積状態及び堆積物の表面観察

水平型反応器においては, 反応器内を減圧にするほど粒子の発生が抑制され, 原料の多くが膜として基板上に堆積することが報告⁶⁾されている。したがって, 可能な限り減圧状態で膜合成を行うことが望ましいが, 反応器の構造上本実験では系内圧力を 2×10^4 Paとした。

図3は, 供給原料濃度, キャリアガス流量, 反応温度を変化させたときの堆積状態を示した模式図である。図は基板の真上から見た状態を示しており, 上部の数値は反応器入口からの距離である。図3(a)~3(c)は, 供給原料濃度を0.01 mol%, キャリアガス流量を 3.33×10^{-3} mol/sに設定し, 反応温度を623, 653, 673 Kと変化させたときの堆積状態を示したものである。反応温度623 Kでは, 反応器中央部分まで透光性膜の堆積が認められるが, 反応温度が高くなると堆積領域が反応器入口側に偏り, また堆積物の形状は, 透光性膜からウイスキー状堆積物, あるいは不透明膜となっている。この場合, 反応温度が653 Kと673 Kでは同じような堆積状態を示しているが, 623 Kと653 Kでは全く異なる様相を示している。供給原料濃度を0.05 mol%に高めると図3(e), (g), (h)から明らかなように未堆積の部分はなくなっており, また反応温度が同じであっても堆積物の形状やその堆積領域の広さは, 供給原料濃度

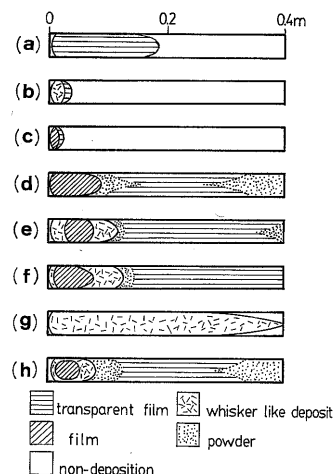


Fig. 3. Schematic representation of experimental results.

- (a) $T=623$ K, $C_{VI}=0.01$ mol% and $G=3.33 \times 10^{-3}$ mol/s;
 (b) $T=653$ K, $C_{VI}=0.01$ mol% and $G=3.33 \times 10^{-3}$ mol/s;
 (c) $T=673$ K, $C_{VI}=0.01$ mol% and $G=3.33 \times 10^{-3}$ mol/s;
 (d) $T=653$ K, $C_{VI}=0.05$ mol% and $G=2.37 \times 10^{-3}$ mol/s;
 (e) $T=653$ K, $C_{VI}=0.05$ mol% and $G=3.33 \times 10^{-3}$ mol/s;
 (f) $T=653$ K, $C_{VI}=0.05$ mol% and $G=3.92 \times 10^{-3}$ mol/s;
 (g) $T=623$ K, $C_{VI}=0.05$ mol% and $G=3.33 \times 10^{-3}$ mol/s;
 (h) $T=673$ K, $C_{VI}=0.05$ mol% and $G=3.33 \times 10^{-3}$ mol/s.

0.01 mol%の場合と大きく異なっている。しかし, 反応温度が623 Kと653 Kのときの堆積状態は, 堆積物の形状が異なるものの供給原料濃度0.01 mol%の場合に見られた傾向と同じである。更に供給原料濃度を0.07 mol%と高めた場合には, 図3(h)の場合よりも不透明膜の部分が広がっていたが, 堆積状態はほとんど同じであった。

一方, 供給原料濃度0.05 mol%, 反応温度653 Kでキャリアガス流速を変化させたときの堆積状態を示した図3(d)~3(f)を比較して明らかなように, ガス流速を速めても白色微粉末がウイスキー状堆積物に代わることで, また不透明膜の部分が少し広がることを除けばほぼ同じ堆積状態を示している。このように本実験条件下では堆積状態はガス流速よりも反応温度によって大きく左右されていることが分かる。

図4(a)~4(d)は, それぞれ図3(h)で見られた透光性膜, ウイスキー状堆積物及び不透明膜の表面ならび断面のSEM観察写真である。不透明膜は, 粒径 $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の微粒子が基板上で凝集して形成されたものであり, 本研究で目的とする膜であることが分かる。一方, 透光性膜は図4(d)から明らかなように微粒子を含んでおらず, 大きさがクラスター程度の成膜種が堆積した緻密膜であり, 柱状の組織であることが分かる。また, ウイスキー状堆積物は, 不透明膜の前後に堆積しており微粒子を含んでいないことから, 透光性膜が厚くなることによりクラックが発生し, この透光性膜がロールした堆積物であると推定できる。

このように微粒子沈着CVD法でジルコニア膜を合成する場合, 析出形態, 及び析出領域は反応温度によって大きく影響される。特に反応温度が623 Kと653 Kの場合に堆積状態が大きく異なっていたのは, 気相中での熱分解反応

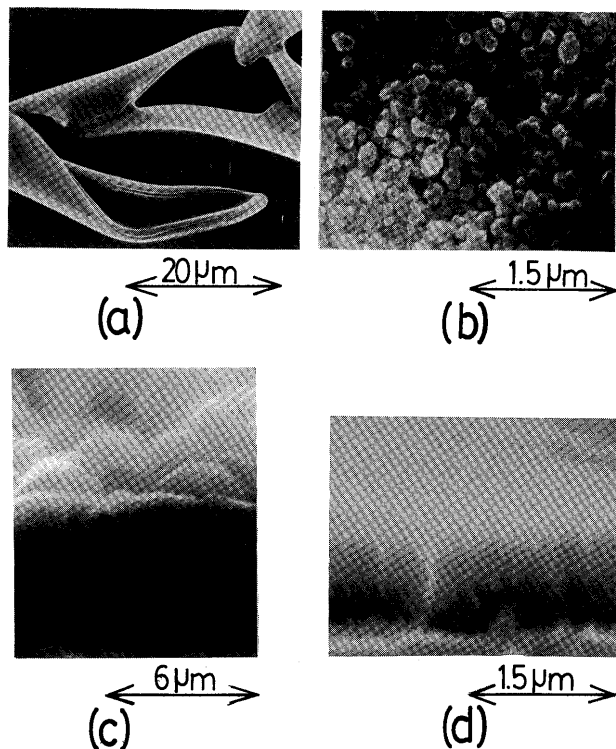


Fig. 4. SEM photographs of ZrO_2 films at $T=673$ K, $C_{V1}=0.05$ mol% and $G=3.33 \times 10^{-3}$ mol/s.

(a) top surface of wisker-like deposit, (b) top surface of film, (c) cross section of film, (d) cross section of transparent film.

速度の違いによるものと考えられる。すなわち、反応温度 653 K では反応器入口で急激な熱分解反応により成膜種濃度が急上昇するが、反応温度 623 K ではこの熱分解反応が緩やかであるため成膜種濃度の急激な上昇が起こらなかったものと考えられる。成膜種濃度が急激に上昇する場合、気相中での凝集反応により微粒子が発生し、この微粒子が基板上に堆積し図 4(b) に示したような不透明膜を形成するが、成膜種濃度に急激な上昇がみられない場合には気相中で微粒子が形成されず、図 4(a), (d) に示したような透光性膜あるいはウイスキー状堆積物となり、堆積状態が異なったものと考えられる。また、反応温度 653 K、供給原料濃度 0.05 mol% で反応器中央部に透光性膜及びウイスキー状堆積物が析出したのは、反応器入口での凝集反応により成膜種濃度が急激に減少したため、それ以降では微粒子の形成がなくなったためと考えられる。

したがって、不透明膜の堆積部分を拡大するには、反応温度を 623 K より高くするとともに供給原料濃度を高くし、更に拡散速度を速めることが必要である。

図 5 は、図 3(e) に示したそれぞれの膜部分の XRD 分析を行った結果の一部を示したものである。図中の数値は反応器入口からの距離を示す。 $x=0.2$ m の部分の透光性膜はハローパターンを示し、非晶質であることから Kundu ら⁷⁾ が報告している膜と同じ透光性膜であると考えられる。また、 $x=0.036$ m ~ 0.084 m の位置における不透明膜は正方晶に近いパターンを示し、室温での測定結果

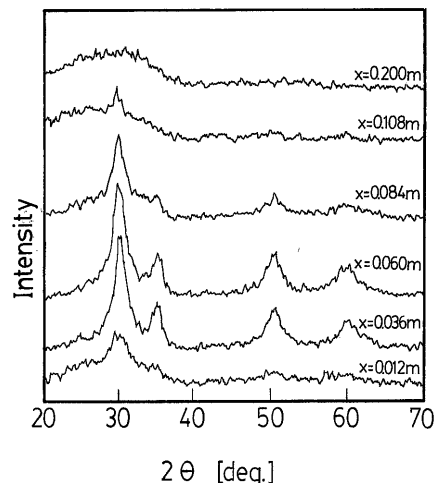


Fig. 5. XRD patterns of ZrO_2 films at $T=653$ K, $C_{V1}=0.05$ mol% and $G=3.33 \times 10^{-3}$ mol/s.

であるので準安定正方晶であると考えられるが、すべての堆積物について結晶化が十分に進んでいないことが分かる。高橋ら⁸⁾ はジルコニウムテトライソプロポキシドを用いて実験を行い、反応温度 623 K で単斜晶の膜が得られたと報告しているが、ジルコニウムテトライソプロポキシドを用いた場合には、本実験の最大反応温度 673 K でも結晶化の進行には低い温度であると推定される。

以上のように、反応器入口近傍のみであったが、反応温度が高い実験条件では気相中の微粒子発生による膜合成が可能であることが分かった。また、図 4(c), (d) から膜厚を計測して膜成長速度を求めると、不透明膜で 6 nm/s、透光性膜で 0.6 nm/s であった。

3.2 堆積分布

反応器の任意の位置での堆積量を予測することは、工学的に非常に重要であるので、反応器内の堆積速度分布の実験結果について考察し、その予測を試みた。

図 6 は、供給原料濃度、キャリアガス流量が一定の場合の堆積速度分布を示したものである。反応温度の上昇とともに最大堆積速度を示す位置は反応器入口側に移行し、その速度も速くなっていることが分かる。逆に、反応温度が

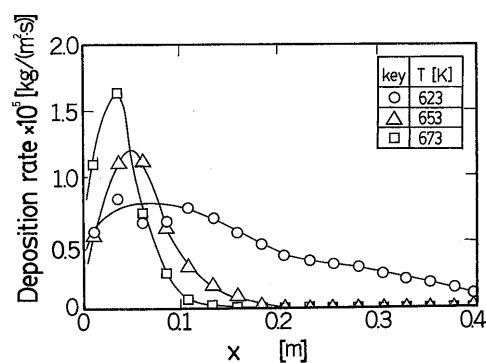


Fig. 6. Distributions of deposition rate onto substrate at $C_{V1}=0.05$ mol% and $G=3.33 \times 10^{-3}$ mol/s.

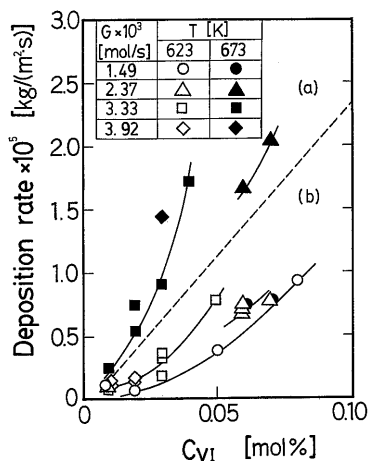


Fig. 7. Relationship between zirconium tetra-*iso*-propoxide (ZTIP) concentration at inlet of reactor and maximum deposition rate. (a) particle precipitation, (b) whisker-like deposit.

低下すると最大堆積速度は減少するが、反応器全域にわたり比較的均一な速度分布を示している。この事実は、従来のCVD膜合成の概念⁹⁾と一致する。

図7は、キャリアガス流量、反応温度をパラメータとして最大堆積速度と供給原料濃度 C_{VI} との関係を示したものである。同一反応温度、キャリアガス流量では、供給原料濃度と最大堆積速度との間には一次に近い相関が認められる。また、最大堆積速度を示す位置と得られた膜の状態との関連性を調べると、図に示したように破線を境にして得られた膜の形態が異なることが分かった。本図を用いるとこの反応系での基板への析出状態とその最大堆積速度を予測することができる。

3.2.1 熱分解反応速度

気相での熱分解反応速度は堆積速度を予測する場合の不可欠の因子であり、通常流通法を用いれば厳密に求めることができるが、減圧系場合は非常に困難である。そこで、近似的に反応速度定数を推定するため図8に示すように、供給原料濃度を見掛けの反応終了時間で除した値と反応器入口、出口での原料濃度の算術平均値との相関を調べた。ここで採用した見掛けの反応終了時間は実験終了時の観察結果から算出した値であり、反応器に流入したHeガスが基板上的最終堆積位置まで到達するに要する時間である。図から、明らかなように反応温度によってこれらの関係は直線でまとめられるので、この系の反応を1次と近似し、この直線群の傾きをそのときの反応速度定数とみなした。このようにして求めた反応速度定数と反応温度との相関は、Arrheniusプロットで直線性を示し、次式の関係を得た。

$$k_V = 1.47 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{1.24 \times 10^5}{R \cdot T}\right) \quad (1)$$

3.2.2 数値計算モデル

堆積速度の予測を目的として単分散凝集モデルを用い、2次元定常状態で計算を行った。実験で用いた水平型反応器に対する速度、温度分布についての各取支式は、次式で与えられる。

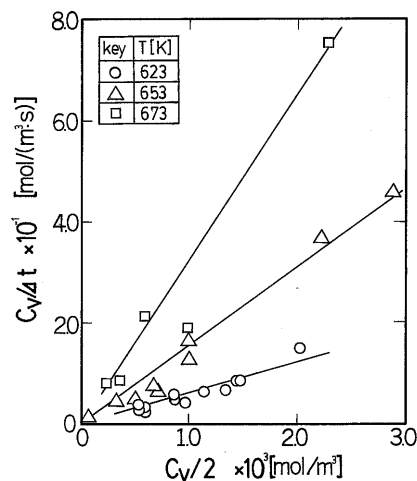


Fig. 8. Relationship between ZTIP concentration and decomposition rate.

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} = 0 \quad (2)$$

$$\rho \left(u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} \right) = -\frac{dP}{dx} + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial y} \right) \quad (3)$$

$$\rho C_p \left(u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} \right) = -u \frac{dP}{dx} + \frac{\partial}{\partial y} \left(k_g \frac{\partial T}{\partial y} \right) \quad (4)$$

$$P = \frac{\rho}{M} R \cdot T \quad (5)$$

ここで、 u , v はそれぞれ流れ方向に対して水平及び垂直方向の速度成分、 P は圧力、 T は温度、 ρ は密度、 μ , k_g , C_p , M はキャリアガスの粘度、熱伝導率、比熱、分子量であり、 R は気体定数である。なお各物性値は温度の関数として取り扱った。

境界条件は、

$$u = u_0, v = 0, T = T_0, P = P_0 \quad \text{at } x = 0, 0 < y < H \quad (6)$$

$$u = v = 0, T = T_w \quad \text{at } x = 0, y = 0 \quad (7)$$

$$u = v = 0, T = T_w \quad \text{at } x = 0, y = H \quad (8)$$

また、質量流量は反応器断面で一定であると仮定すると

$$\int_0^H (\rho \cdot u) dy = \rho_0 \cdot u_0 \cdot H \quad (9)$$

原料濃度 C_V の変化は、キャリアガスが圧縮性であるので C_V を密度 ρ で除した拡散方程式で表される。

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(u \frac{C_V}{\rho} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(v \frac{C_V}{\rho} \right) = \frac{\partial}{\partial y} D_V \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{C_V}{\rho} \right) - k_V \frac{C_V}{\rho} \quad (10)$$

ここで、 D_V , k_V はそれぞれ反応ガスの拡散係数、反応速度定数である。

微粒子沈着CVD法ではモノマーの凝集は極めて速いと考えられるので、原料の熱分解後に発生するモノマーの反応器内での濃度分布を求めることは非常に難しい。奥山ら⁵⁾は、モノマー5個の凝集反応まで考慮した反応凝集モデルを用いて解析を行っているが、本研究では更に簡略化し、モノマーが2個以上からなる単分散粒子のみを考慮して解析を行った。

2 個以上のモノマーで構成され平均化された径をもつ単分散粒子の個数濃度 N_P の変化の式は次式で表される。

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(u \frac{N_P}{\rho} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(v \frac{N_P}{\rho} \right) = \frac{\partial}{\partial y} D_P \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{N_P}{\rho} \right) - \frac{1}{2} \rho \cdot \beta(v_P, v_P) \cdot \left(\frac{N_P}{\rho} \right)^2 + \frac{1}{2} k_V \frac{C_V}{\rho} N_{AV} \quad (11)$$

ここで、 D_P は平均粒子の拡散係数、 $\beta(v_P, v_P)$ は平均粒子の凝集速度、 N_{AV} は Avogadro 定数である。また、重量平均濃度 M_P の変化は、次式で与えられる。

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(u \frac{M_P}{\rho} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(v \frac{M_P}{\rho} \right) = \frac{\partial}{\partial y} D_P \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{M_P}{\rho} \right) - m_m k_V \frac{C_V}{\rho} N_{AV} \quad (12)$$

m_m はモノマーの質量であり、平均径は次式で求められる。

$$d_p = \left(\frac{6 \cdot M_P}{\pi \cdot \rho_p \cdot N_P} \right)^{1/3} \quad (13)$$

また、本実験系では、 K_n 数は10以下であるので Fuchs の実験式¹⁰⁾より凝集速度を求めた。

(11)~(13)式を連立して解を求めるのであるが、そのときの境界条件を次式のように設定した。

$$C_V = C_{V0}, N_P = M_P = 0 \quad \text{at } x=0, 0 < y < H \quad (14)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{C_V}{\rho} \right) = 0, N_P = M_P = 0 \quad \text{at } x=0, y=0 \quad (15)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{C_V}{\rho} \right) = 0, N_P = M_P = 0 \quad \text{at } x=0, y=H \quad (16)$$

(11)~(25)式の関係を用いて差分法により数値解析を行った。この場合、基板への堆積速度 F_P は次式の関係を用いて求めた。

$$F_P = M_P \cdot D_P \cdot \frac{\partial N_P}{\partial y} \quad \text{at } y=0 \quad (17)$$

ただし、ガスは理想気体として取り扱い、反応に伴う体積膨張、反応熱、粒子に作用する熱泳動の影響はないものとした。また、粒子の密度はバルクの値と等しく、堆積した粒子の再飛散はないものと仮定した。

3.2.3 計算結果

図9はキャリアガス流量 3.33×10^{-3} mol/s、供給原料濃度 0.04 mol%，反応温度 673 K の条件下で計算した反応器内でのガス速度 u 、ガス温度 T の分布を示したものである。 y は基板からの高さであり、 x は反応器入口からの距離である。図から明らかなようにガス速度は反応器入口近傍で非常に早く発達し、 $x=0.05$ m 以降では同一の速度分布を示した。また、温度場は入口近傍で急激に上昇する

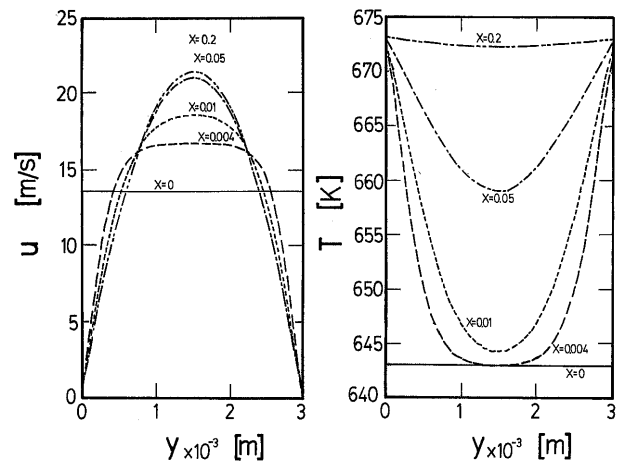


Fig. 9. Calculated evolution of velocity and temperature profiles in gas-phase at $T=673$ K and $G=3.33 \times 10^{-3}$ mol/s.

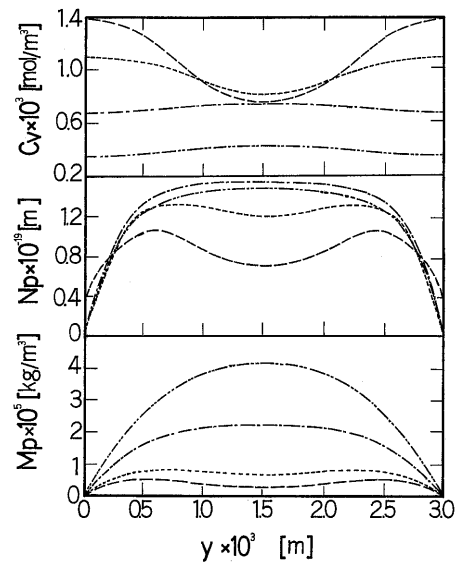


Fig. 10. Calculated evolution of C_V , N_P and M_P at $T=673$ K, $C_{VI}=0.04$ mol% and $G=3.33 \times 10^{-3}$ mol/s. ---=0.0025 m; - - - =0.005 m; - · - · - =0.015 m; - - - - =0.03 m.

傾向が認められ、反応器中心の $x=0.2$ m で気相温度はほぼ均一になっている。このように速度場より温度場の発達が遅くなったのは、キャリアガスの P_r 数が約 0.7 であることに起因していると考えられる。

図10は、原料濃度 C_V 、発生粒子個数濃度 N_P 、粒子の重量分布 M_P の計算結果を示したものである。気相温度が入口近傍で急激に変化し反応が極めて早く進行するため、原料濃度の急激な減少、すなわち粒子個数濃度の急激な上昇が見られる。これらの計算結果は、図3(h)の堆積状態から推定した反応器入口での急激な熱分解反応の発生を裏付けており、定性的にこのモデルが妥当であることが分かる。

図11は、キャリアガス流量 3.33×10^{-3} mol/s、供給原料濃度 0.04 mol% で反応温度 623, 653, 673 K の場合の堆

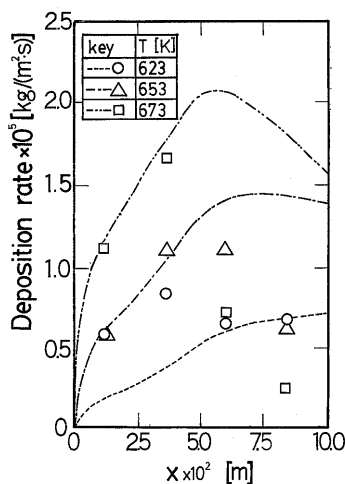


Fig. 11. Calculated evolution of deposition rate at $C_{VI}=0.04$ mol% and $G=3.33 \times 10^{-3}$ mol/s.

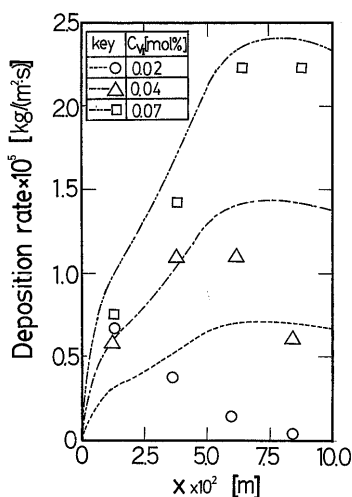


Fig. 12. Calculated evolution of deposition rate at $T=653$ K and $G=3.33 \times 10^{-3}$ mol/s.

積分布の計算結果を示したものである。それぞれの条件下の計算値は、実験結果のような鋭利な堆積パターンを示していないが、反応温度が653 Kと673 Kの場合には入口近傍で比較的良好一致を示している。したがって、図3(h)に示したように反応器入口近傍で急激な熱分解反応が起る場合には、入口近傍での堆積速度の予測に本モデルを十分に適用できると考えられる。また、最大堆積速度を示す位置は計算値が実験結果より反応器中央側にあるので、実際の凝集速度は計算値よりもかなり速いと推定される。しかし、全域にわたる平均堆積速度について検討するとオーダー的には良好一致を示していた。

図12は、反応温度653 K、キャリアガス流量 3.33×10^{-3} mol/sで供給原料濃度を0.02, 0.04, 0.07 mol%と変化させたときの計算結果を示したものである。供給原料濃度が0.02 mol%の場合、計算結果からは図3(a)で示したような未堆積部分は認められないが、供給原料濃度が0.07 mol%の場合には計算値と実験結果は比較的良好一致を示している。

ここで提示したモデルは気相中の凝集速度を小さく見積もっており、この点に関しては再検討を要する。しかし、原料濃度が高く、拡散が成膜速度を支配する領域では、堆積速度分布の予測が可能であり、またオーダー的ではあるが本実験条件下では堆積速度の予測が可能であることが明らかとなった。

4. 結 言

ジルコニア膜の高速合成を目指し、ジルコニウムの有機化合物を出発原料としてPPCVD法の概念に基づいて減圧下での薄膜合成実験を行った。その結果、非晶質の透光性膜と微粒子が凝集した準安定正方晶の不透明膜の形成が確認された。不透明膜の合成速度は、キャリアガス流速 3.33×10^{-3} mol/s、反応温度673 K、供給原料濃度0.05 mol%のとき、6 nm/sであった。

また、単分散凝集モデルを用い簡便な数値解析法で堆積速度の予測を行った結果、供給原料濃度が高い場合には、計算値と実験値は比較的良好一致を示していた。本実験の操作条件下では計算から求めた堆積速度は実験値とオーダー的に良好一致を示しており、膜合成速度のオーダー的予測が可能となった。また、本実験の条件下では、膜合成領域が狭いため供給原料濃度を高めるとともに拡散速度を向上させなければならないことは明らかであり、実用にあたって本解析法は十分適用できると考えられる。

文 献

- 1) 小宮山 宏, 化学工学論文集, 16, 415-29 (1990).
- 2) A. O. Isenbarg, ECS Symp. Electrode Mat. Proc. Energy Conv. and Storage, 17, 572-83 (1977).
- 3) 小宮山 宏, 膜, 12, 72-80 (1987).
- 4) 佐藤恒之, 化学工学, 55, 395-96 (1991).
- 5) 奥山喜久夫, 吉沢昭宣, エアロゾル研究, 3, 6-22 (1988).
- 6) B. V. Derjaguin, A. I. Storozhivova and Ya. I. Rabinovich, Colloid Interface Sci., 21, 35-58 (1966).
- 7) D. Kundu, P. K. Biswas and D. Ganguli, Thin Solid Films, 163, 273-78 (1988).
- 8) Y. Takahashi and M. Nasu, J. Cryst. Growth, 74, 409-12 (1986).
- 9) 霜垣幸浩, 小宮山 宏, 化学工学, 50, 631-38 (1986).
- 10) J. J. Wu and R. C. Flagan, J. Colloid Interface Sci., 123, 339-52 (1988).