炭酸ガスレーザーによる SiC 超微粒子の合成

鈴木正昭・中田善徳・奥谷 猛・加藤昭夫*

(北海道工業開発試験所, 004 札幌市豊平区月寒東 2 条 17 丁目 2-1)
(*九州大学工学部応用化学科, 812 福岡市東区箱崎 6-10-1)

Preparation of SiC Ultrafine Particles by Using CO₂ Laser

Masaaki SUZUKI, Yoshinori NAKATA, Takeshi OKUTANI and Akio KATO*

(Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido,
2-17-2-1, Tsukisamu-Higashi, Toyohira-ku, Sapporo-shi 004
*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University,
6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi 812)

Preparation of SiC ultrafine particles from SiH₂Cl₂-C₂H₄ mixtures by using CO₂ laser was investigated. Powders with specific surface areas of 8 to 150 m²/g, were obtained by irradiating CO₂ laser beam to SiH₂Cl₂-C₂H₄ gas mixture at atmospheric pressure. The power density of laser beam was 3.66 kW/cm² and wave length was 10.6 μm. XRD of the products showed that Si, β-SiC and free carbon were produced and that the composition of powders depended on the C₂H₄/SiH₂Cl₂ ratio. Reaction temperature changed with the power density of laser beam and C₂H₄/SiH₂Cl₂ ratio. Hysteresis was observed between reaction temperature and power density of laser beam.

[Received March 27, 1989; Accepted June 23, 1989]

Key-words : CO₂ laser, SiC powder, Ultrafine particle, SiH₂Cl₂, C₂H₄

1. はじめに

SiC, Si₃N₄ などのセラミックス超微粒子は焼結原料として注目されている。これらのセラミックス超微粒子を合成する比較的新しい方法として炭酸ガスレーザーを使用する方法がある。炭酸ガスレーザーによる SiC, Si₃N₄ などのセラミックス超微粒子の合成はいくつか報告^{1)~5)}されているが、大部分の実験は原料ガスとして SiH₄ が使われ、また減圧下で反応が行われている。SiH₄ は炭酸ガスレーザー光をよく吸収し、H 以外の元素を含まず高純度の超微粒子が得られる利点があるが、化学的に不安定で取り扱いに注意を要し、しかも大変高価である。Si 源として SiH₄ 以外のガスを利用し、反応を大気圧下で行うことができればより経済的なプロセスが期待できる。

Bauer ら⁵⁾は SiH₄ よりも取り扱いが容易な SiH₂Cl₂, SiCl₄ に注目し、大気圧下で Si, Si₃N₄ 超微粒子の合成の検討をしているが、著者らは大気圧下での SiH₂Cl₂ からの SiC 超微粒子の生成条件について検討した。

2. 実験

図 1 に炭酸ガスレーザー反応装置の概略図を示した。最初に反応容器内を真空に引いた後 Ar ガスで置換した。次に SiH₂Cl₂ と C₂H₄ の混合ガスを内径約 1 mm のステンレス管より噴出させ、それに直角にレーザー光を照射して反応を起こさせた。約 10 mm のビーム径を持つレーザー光をレンズによって集光させた。反応部での

ビーム径は約 2 mm であった。レーザー光の波長は 10.6 μm を使用した。反応部の温度を測定範囲が 1000°~2800°C のパイロスコープで測定した。生成した粉体には強い塩酸臭が認められたため N₂ 気流中約 100°C で 2 時間以上、塩酸臭が認められなくなるまで乾燥した。生成粉体の分析は X 線回折 (XRD), BET 1 点法による比表面積測定、電量測定法による全 C 量測定を行い、また透過型電子顕微鏡 (TEM) により粒子の形態観察を行った。

3. 結果と考察

反応ガスである SiH₂Cl₂ と C₂H₄ レーザー光吸収について調べた。図 1 に示した反応装置で 100 W のレーザー光を反応ガスに照射したときの吸収量を反応ガス流量を変えて測定した結果を図 2 に示した。レーザー光の波長は 10.6 μm である。SiH₂Cl₂, C₂H₄ とともに流量が大きくなると吸収量が増加した。これはレーザー光吸収の過程が非常に早い反応であるために流量を大きくすると単位時間当たりにレーザービーム中を通過する反応ガス量が多くなり全体として吸収量も増加するためと考えられる。また吸収の程度は SiH₂Cl₂, C₂H₄ とともに同じ程度であった。

表 1 に粉体の合成条件と反応温度、比表面積、XRD の結果を示した。実験はレーザーパワー密度を一定 (3.66 kW/cm²) として行った。SiH₂Cl₂ 流量が 10 SCCM のとき、反応温度は C₂H₄/SiH₂Cl₂ 流量比が

Fig. 1. Schematic diagram of CO₂ laser reactor.

Fig. 2. Absorption amount of laser beam by reactant gases as a function of reactant gas flow rate at irradiation of 100 W laser beam.
SCCM=Standard Cubic Centimeters per Minute.

Table 1. SiC powders prepared by CO₂ laser.

Sample No	SiH ₂ Cl ₂ (sccm)	C ₂ H ₄ (sccm)	Reaction zone temp. (°C) *	Specific surface area (m ² /g)	XRD
1	4	15	---	57.4	C, SiC
2	10	0	<1000	14.1	Si
3	10	3	<1000	44.9	SiC, Si
4	10	5	>2800	153.3	SiC
5	10	8	>2800	111.8	SiC, C
6	10	10	>2800	78.1	C, SiC
7	10	13	>2800	67.0	"
8	10	15	>2800	72.9	"
9	20	0	<1000	8.6	Si
10	20	5	2550-2660	104.9	SiC
11	20	10	2300-2420	79.8	"
12	20	12	>2800	61.9	"
13	20	15	>2800	88.1	SiC, C
14	30	15	1840-1920	86.1	SiC

*Laser power density=3.66kw/cm²

小さいときは1000°C以下であるが、C₂H₄/SiH₂Cl₂流量比が0.5以上では急激に2800°C以上の高い温度を示した。SiH₂Cl₂流量が20 SCCM (Standard Cubic

Centimeter per Minute) の場合も同様の傾向が認められた。XRDの結果、生成物はSiH₂Cl₂のみで製造したときにはSiが、C₂H₄/SiH₂Cl₂流量比が小さいときにはSiCとSiが、C₂H₄/SiH₂Cl₂流量比が0.3程度より大きくなるとSiCのみとなり、更にC₂H₄量が増加するとSiCのほかにCが生成していることがわかった。SiCはβ-SiCが主成分で一部α-SiCを含むことがわかった。またこれらの粉体中のCl量を原子吸光法によるAgの間接定量法で求めた結果、Sample 10で0.23 wt%, 同11で0.26 wt%, 同13で0.24 wt%であり、不純物としてのClも少なく粉体の純度も良いと考えられる。

図3にC₂H₄/SiH₂Cl₂流量比と粉体中の全C量の関係を示した。全C量はC₂H₄/SiH₂Cl₂流量比とともに直線的に変化しており、C₂H₄/SiH₂Cl₂流量比を変えることにより微粉体の組成を制御できることが分かった。

図4にこれらの粒子のTEM写真を示した。SiH₂Cl₂のみの場合(A), 0.1~0.7 μmの大きくて丸い粒子とそれより小さな粒子が凝集した粒子の2種類の粒子がみられた。C₂H₄を加えていくと粒径が小さくなりC₂H₄=3 SCCM(B)では0.3 μm程度の大きさの強く凝集した粒子が多くみられ、C₂H₄=5 SCCM(C)ではまだいっらか凝集しているが0.04~0.07 μmのほぼ球形の粒子が多くみられた。また写真左下にみられるような放射状の突起を持った粒子が所々に観察された。C₂H₄=13 SCCM(D)になると粒径が少し大きくなり凝集もやや強くなる傾向がみられた。放射状の突起を持った粒子の他に薄片状の粒子も所々に観察された。これらの粒子はCが主成分ではないかと推測されるが、今後詳しい検討が必要である。

図5にレーザーパワーを変えたときの反応炎温度の変化を示した。反応ガス流量と混合比を一定にしてレー

Fig. 3. Effect of C₂H₄/SiH₂Cl₂ flow ratio on total carbon content of powder.

Fig. 5. Reaction temperature change as a function of laser power density.

Fig. 4. TEM photographs of particles prepared by CO₂ laser.

A : SiH₂Cl₂=20 SCCM, C₂H₄= 0 SCCM

B : SiH₂Cl₂=10 SCCM, C₂H₄= 3 SCCM

C : SiH₂Cl₂=10 SCCM, C₂H₄= 5 SCCM

D : SiH₂Cl₂=10 SCCM, C₂H₄=13 SCCM

ザーパワーを徐々に大きくしていき約 3.3 kW/cm^2 になると反応炎温度は 1000°C 以下から 2500°C 以上の高温へ急激に変化した。その後レーザーパワーを小さくしても高温状態を維持し約 2.0 kW/cm^2 でもとの 1000°C 以下の反応炎温度へ急激に戻った。 $\text{C}_2\text{H}_4=10 \text{ SCCM}$ よりも $\text{C}_2\text{H}_4=12 \text{ SCCM}$ の方がより低いレーザーパワー密度まで高温状態を維持することができた。このような履歴現象は SiH_2Cl_2 のみの場合には観測されなかった。またパワー密度、反応ガス流量を一定として高温状態と低温状態で作製した粉体を調べたところ、低温状態で作製された粉体は高温状態のものとは比べ C 含量が少なく十分炭化が進んでいないことがわかった。 C_2H_4 の分解反応 $1/2 \text{ C}_2\text{H}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$ が $\Delta H = -4.6 \text{ kcal/mol}$ (1000 K)、Si の炭化反応 $\text{Si}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{SiC}(\text{s})$ が $\Delta H = -17 \text{ kcal/mol}$ (1000 K) の発熱反応であることから、これらの反応が低温状態から高温状態への遷移に

寄与しているのではないかと考えられる。 SiC 生成の反応機構については、レーザー照射による SiH_2Cl_2 不均化反応の可能性もあり今後詳しい検討が必要である。

(1988 年 9 月 日本セラミックス協会秋季シンポジウム発表)

文 献

- 1) W.R. Cannon, S.C. Danforth, J.H. Flint, J.S. Haggerty and R.A. Marra, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 324-30 (1982).
- 2) Y. Suyama, R.M. Marra, J.S. Haggerty and H.K. Bowen, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 1356-59 (1985).
- 3) 澤野清志, J.S. Haggerty, H.K. Bowen, 窯協, **95**, 64-69 (1987).
- 4) Y. Kizaki, T. Kandori and Y. Fujitani, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 800-05 (1985).
- 5) R.A. Bauer, R. Smulders, E.R. Geus, P.J. van der Put, J.G.M. Becht and J. Schoonman, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **9**, 949-56 (1988).