熱CVD法によるSiC超微粒子の合成[†]

定方正毅・馬場日男^{*}・佐藤正之・佐賀井武

群馬大学工学部 化学工学科^{††}

モノシランと炭化水素ガスを原料ガスとして用いた熱CVD法によるSiC超微粒子の合成実験を行った。炭化水素ガスとしてメタンを用いた場合とアセチレンを用いた場合を比較したところ前者は平均径40nmの中空状SiC粒子が生成したのに対し、後者は平均径17nmの稠密なSiC粒子が生成した。また、反応温度に関しては、前者は高純度SiCを得るのに1400℃以上を必要としたが、後者は1200℃であった。さらに、アセチレンとモノシランとの混合方式を拡散型と予混合型で比較したところ化学量論比で同一反応温度条件下では、拡散型の方が、SiCへの転化率が上昇することがわかった。

緒 言

SiCは Si_3N_4 と並ぶ代表的な非酸化物セラミックスであり従来の酸化物セラミックスにはない優れた性能を有するところから、新しい構造および機能性材料として注目されている。しかしながらSiCはその難焼結性のため高温構造材として実用化が遅れている。したがって、SiCの特性を生かした優れたファインセラミックス高温構造材を実現するためには、焼結性の良い原料微粉末を用意することが重要となる。

既往の研究²⁾によれば一般に粒径が微小になるほど焼結性が上昇することが知られており、また、焼結体は構造結晶粒が小さく、均一なほど優れた物性を示す。したがって、原料微粉末の第一条件としては、粒径1 μm 以下の出来るだけ均一な超微粒子を作成する必要がある。さらに、ちみつま焼結体を得るためには、粉末の形状が球に近いこと、また、組成的に高純度で酸素を除いた不純物が0.1%以下であること、SiやCなども不純物として存在しないことが求められる。

このような条件を満たす微粉SiC粒子の合成法としては、気相から超微粒子を析出させるいわゆるCVD法が最も有望であり、特に、原料ガスに高純度のものを用いれば、比較的粒度のそろった純度の高い球形の超微粒子を得ることができる。

SiC粒子合成のためのCVD法には、反応励起の方法によって熱CVD法、プラズマCVD法およびレーザー

CVD法がある。本研究では、この中で最も実用化の可能性の高い方法と考えられる熱CVD法に着目して、SiC粉末工業生産のための基礎的知見を得ることを目的として実験的検討を行った。

熱CVD法によるSiC粉末の合成に関する既往の研究としては、加藤ら³⁾、遠藤ら¹⁾の研究がある。加藤らは、電気炉加熱型反応管を用いて、常圧下でモノシラン(SiH_4)/メタン(CH_4)/水素(H_2)系混合ガスからのSiC超微粒子の合成を試みている。その結果、反応温度1300℃までは、SiC粒子とSi粒子が同時に生成してしまい純粋なSiCは得られないが、反応温度が1400℃に達するとほぼ100%のSiC超微粒子が生成するとしている。また、生成したSiC超微粒子の性状は β 形が多結晶構造であり、大部分が中空状の粒子であった。一方、遠藤らは、テトラメチルジシラン $\text{H}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{H}$ ガスの熱分解によるSiC超微粒子の常圧合成を試みている。その結果、反応温度1200℃で80%の収率で β -SiCを得ている。

本研究では、モノシラン/炭化水素/水素系ガスからのSiC合成に着目し、まず、炭化水素源としてメタンおよびメタンよりも低温での熱分解が容易に進むと予測されるアセチレンを用いた場合のSiC生成条件および生成粒子性状の相違について検討を行う。さらに、工業化にあたって重要にもかかわらず、これまで実験的検討のなされていないモノシランと炭化水素の混合方式のSiC収率に及ぼす影響を明らかにする。

1. 実験装置および方法

本実験で使用した反応実験装置をFig. 1に示す。反応装置は内径2mmの水冷式ノズルフィーダーと周囲の内径24mm、長さ700mmのハイアルミナ製円筒型反応管および周囲流整流用ハニカムより構成される。反応管内

[†] 1988年4月8日受理；化学工学協会第52年会（名古屋，1987年4月）および化学工学協会第20回秋季大会（姫路，1987年10月）にて発表

^{††} 〒376 桐生市天神町1-5-1

^{*} 日立化成工業（株）

Fig. 1 Schematic diagram of reactor

温度は、複ら管型シリコニット発熱体電気炉により 500°C ~ 1400°C の範囲で任意に設定できるようになっている。反応管内温度測定は PR/PR-13%Rh 熱電対で行い、炉内最高温度を反応温度とした。ただし、反応時は熱電対への生成粒子の沈着を避けるために熱電対を反応管から抜きだした。

反応より生成した粒子は、Fig. 1 のサンプルポイント SP より吸引し、開孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ のメンブランフィルターで捕集した。捕集粒子は Cu-K α 線を用いた粉末 X 線回折を行い粒子中の SiC, Si, C の含有率を各々の標準試料との強度比から求めた。また、生成粒子の粒度分布は透過型電子顕微鏡写真上で 300 個以上の一次粒子の粒径を測定することによって求めた。

反応ガスの供給方式としては、予混合方式と拡散混合方式の 2 種類を用いた。供給方式の説明図を Fig. 2 に示す。すなわち、予混合方式とはモノシラン（以下 SiH_4 ）と炭化水素（以下 HC）をあらかじめ混合し、水素（以下 H_2 ）と共にノズルフィーダーから反応器内に供給し、周囲のハニカムからは、 H_2 のみを供給する方法である。それに対して、拡散混合方式とは、ノズルフィーダーからは SiH_4/H_2 を、また、ハニカムからは HC/H_2 を別々に供給し、反応器内で SiH_4 と HC を混合する方法である。

Table 1 に各実験条件を一括して示す。使用した HC ガスは 99.99% の CH_4 および活性炭/ゼオライト充填の精製器を通過させて、不純物を除去して純度を 99.995% とした C_2H_2 を用いた。

Fig. 2 Reaction gas supply methods

2. 実験結果および考察

2.1 $\text{SiH}_4/\text{CH}_4/\text{H}_2$ 系

炭化水素源として CH_4 を用い、 SiH_4 と拡散型で混合させ反応温度 1200°C ~ 1400°C で合成した粉末の X 線回折結果を Fig. 3 に示す。この図から明らかなように、反応温度が 1200°C までは、ケイ素粒子のみしか生成しないが、反応温度が 1300°C まで上昇すると、ケイ素のみではなく約 10wt.% の β -SiC が生成している。さらに反応温度が 1400°C になると、 β -SiC のみが生成することがわかる。つぎに、 1300°C および 1400°C の反応温度条件での粒子の電子顕微鏡写真 (TEM) を Fig. 4 に示す。

まず、 1400°C での生成粒子は Fig. 4 の写真から明らかなように平均粒径 40nm 程度の中空状の超微粒子であることがわかる。これに対し、 1300°C での生成粒子の大部分は稠密な粒子であるが、個数で約 10% 程度の中空粒子が観察される。これは、前図の X 線回折における β -SiC の重量割合 (10wt.%) と一致するところから、稠密な粒子は Si 粒子、中空状粒子は β -SiC であると判断できる。

2.2 $\text{SiH}_4/\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ 系

H_2 雰囲気での SiH_4 の熱分解は、 700°C 付近で急速に進行することが加藤らによって報告されている³⁾。それにもかかわらず高純度 SiC の合成に 1400°C の高温を必要としたのは CH_4 の熱分解ラジカル化が 1300°C 以下で容易に進行しないためと推測された。そこで、 CH_4 よりも容易に熱分解が進行すると予測される C_2H_2 を炭化水素源として用いて SiC の合成実験を行った。

C_2H_2 と SiH_4 のモル比を 1 (C と Si のグラム原子数比 C/Si = 2)、反応温度 1200°C ~ 1400°C において、 CH_4 と同様の拡散型で混合させた場合に生成した粒子の X 線回折結果を Fig. 5-A に示す。図から明らかなように 1200°C で純度 90% 以上の β -SiC が合成されている。すなわち、炭化水素源として CH_4 に比べて C_2H_2 を用いることによ

Table 1 Experimental conditions

RUN.NO	Mixing Mode	Reaction Temperature (°C)	Residence Time (sec.)	Flow Rate (ml/min.)		Concentration (%)		C/Si*
				Nozzle Flow	Honeycomb Flow	Nozzle Flow	Honeycomb Flow	
1	Diffusion	1200	2.72	SiH ₄ : 52	SiH ₄ : 0	SiH ₄ :33.3	SiH ₄ : 0	2
		1300	2.55	CH ₄ : 0	CH ₄ : 104	CH ₄ : 0	CH ₄ : 7.8	
		1400	2.40	H ₂ :104	H ₂ :1244	H ₂ :66.7	H ₂ :92.2	
2	Diffusion	1200	2.72	SiH ₄ : 52	SiH ₄ : 0	SiH ₄ :33.3	SiH ₄ : 0	2
		1300	2.55	C ₂ H ₂ : 0	C ₂ H ₂ : 52	C ₂ H ₂ : 0	C ₂ H ₂ : 3.9	
		1400	2.40	H ₂ :104	H ₂ :1276	H ₂ :66.7	H ₂ :96.1	
3	Premixed	1200	2.72	SiH ₄ : 52	SiH ₄ : 0	SiH ₄ :33.3	SiH ₄ : 0	2
		1300	2.55	C ₂ H ₂ : 52	C ₂ H ₂ : 0	C ₂ H ₂ :33.3	C ₂ H ₂ : 0	
		1400	2.40	H ₂ : 52	H ₂ :1328	H ₂ :33.3	H ₂ :100	
4	Diffusion	1300	2.39	SiH ₄ : 52	SiH ₄ : 0	SiH ₄ :40	SiH ₄ : 0	1
				C ₂ H ₂ : 0	C ₂ H ₂ : 26	C ₂ H ₂ : 0	C ₂ H ₂ : 2.3	
				H ₂ : 78	H ₂ :1144	H ₂ :60	H ₂ :97.7	
5	Premixed	1300	2.39	SiH ₄ : 52	SiH ₄ : 0	SiH ₄ :40	SiH ₄ : 0	1
				C ₂ H ₂ : 26	C ₂ H ₂ : 0	C ₂ H ₂ :20	C ₂ H ₂ : 0	
				H ₂ : 52	H ₂ :1170	H ₂ :40	H ₂ :100	

* gram atomic number ratio of carbon to silicone in the raw gas

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of RUN 1 using diffusion mix type reactor where $[CH_4]/[SiH_4] = 2$

り反応温度が約200°C低下することがわかる。反応温度を1200°Cから1400°Cまで上昇させていくとSiCのピークはシャープになり結晶化が進行することがわかる。次に、SiH₄とC₂H₂の混合方式の影響を見るために、同一反応条件で、混合形式を拡散型から予混合型に変えて合成実験を行った。Fig. 5-BにこのときのX線回折結果を

 $[CH_4]/[SiH_4] = 2$

50nm

T = 1400 °C

T = 1300 °C

Fig. 4 TEM photographs of RUN 1

示す。図から明らかなように、この場合も1200°Cで90%以上のβ-SiCが合成されることがわかる。また、反応温度を上げていくと、ピークが徐々にシャープになり結晶化が進行し、さらに粒成長が進むが、拡散型の場合ほどシャープなピークは得られていない。したがって、混合方式に関しては、むしろ拡散型の方が結晶性の良好なβ-SiC粒子が得られると推測される。Fig. 6に合成SiC粒子の形状を見るために、C₂H₂/SiH₄=1の時の両混合形式で合成された粒子の電子顕微鏡写真を示す。Fig. 6から明らかなように、混合方式に関わらず、生成SiC超微粒子はすべて、稠密な構造となっており、CH₄を用いたときのような中空状SiC粒子は観察されない。ただし、生成粒子の粒度分布に関しては、反応温度が1300°Cの場合に、拡散型の方が小粒子中に大粒子が混在する割合が

Fig. 5-A X-ray diffraction patterns of RUN 2 using diffusion mix type reactor where $[\text{CH}_4]/[\text{SiH}_4] = 1$

Fig. 5-B X-ray diffraction patterns of RUN 3 using premixed type reactor where $[\text{CH}_4]/[\text{SiH}_4] = 1$

$[\text{C}_2\text{H}_2]/[\text{SiH}_4] = 1$

Premix Type Diffusion Mix Type

T = 1400 °C

50nm

Premix Type Diffusion Mix Type

T = 1300 °C

Fig. 6 TEM photographs of RUN 2 and 3

増大し、粒度分布も広がる傾向がある。

一方、反応温度の粒子性状に及ぼす影響に関しては、反応温度が上昇するにしたがって、粒子の輪郭が明瞭になると共に粒径も増大する傾向が認められた。

次に、 C_2H_2 と SiH_4 のモル比を0.5(グラム原子数比 $\text{C}/\text{Si}=1$)まで低下させ、反応温度1300°Cにて両混合形式の比較を行った結果をFig. 7に示す。この場合には、(A)の拡散型では、依然として80%以上の含有率でSiCが生成しているのに対し(B)の予混合型ではSiCがほとんど生成しないことがわかる。すなわち、 C_2H_2 と SiH_4 のモル比がSiCの化学量論比に近い場合には、混合の影響が顕著にあらわれ、拡散型の方がSiCの合成がスムーズに進行することがわかる。

2・3 $\text{SiH}_4/\text{CH}_4/\text{H}_2$ 系と $\text{SiH}_4/\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ 系の粒度分布の比較

Fig. 8に、それぞれ $\text{SiH}_4/\text{CH}_4/\text{H}_2$ 系および $\text{SiH}_4/\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ 系から拡散混合型で生成したSiC粒子の粒度分布

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of RUN 4 and 5 using premixed and diffusion mix types where $[C_2H_2]/[SiH_4]=0.5$; $T=1300^\circ C$

を示す。図で○印は $SiH_4/CH_4/H_2$ 系、反応温度 $1400^\circ C$ で合成された中空状のSiC粒子、●印は同じく $SiH_4/CH_4/H_2$ 系、反応温度 $1300^\circ C$ で合成されたケイ素粒子、また△印は、 $SiH_4/C_2H_2/H_2$ 系、反応温度 $1400^\circ C$ で合成された稠密なSiC粒子である。この図より、粒度分布の幾何標準偏差はいずれも $\sigma_g=1.5$ 付近であり気相合成特有の均一な粒度分布に近づいていること、また、平均粒径に関しては、 CH_4 を用いて生成した中空状SiC粒子の粒径は C_2H_2 を用いて生成したSiC粒子の約2倍となることがわかる。さらに CH_4 を用いた場合に $1300^\circ C$ で生成するSi粒子の粒度分布と、 C_2H_2 を用いて生成するSiC粒子の粒度分布がほぼ一致することがわかる。

2・4 結果の考察

これまでの実験および観察結果をまとめると、

- 1) $SiH_4/CH_4/H_2$ 系では反応温度 $1400^\circ C$ で、中空状SiCが生成する。また、その粒径は、 $1300^\circ C$ で生成するSi粒子の約2倍となる。
- 2) $SiH_4/C_2H_2/H_2$ 系からは、反応温度 $1200^\circ C$ で稠密な90%以上の純度のSiC粒子が生成する。また、その粒径は、 CH_4 系からのSiC粒子の約1/2である。
- 3) SiH_4 と C_2H_2 の混合方式の影響に関しては、予混合に比べて拡散混合の方がより低温で結晶性の良好なSiC粒子が合成される。

これらの結果を踏まえて、SiC超微粒子の生成機構を

Fig. 8 Size distributions of hollow SiC, solid SiC and Si particles where D_g =geometric mean diameter; σ_g = geometric standard deviation

検討する。

$SiH_4/CH_4/H_2$ 系からのSiC超微粒子の生成機構としては、加藤らにより、Fig. 9の(A)のようなモデルが提案されている²⁾。すなわち、 $1000^\circ C$ 以下の低温領域で、まず SiH_4 の熱分解のみが生じケイ素粒子が生成する。次に、温度が $1400^\circ C$ 近くまで上昇するとケイ素粒子表面のケイ素蒸気分圧が高まり、 CH_4 の熱分解も進むので、Si蒸気と CH_x ラジカルとの気相反応によりケイ素粒子表面でSiCが生成する。さらに粒子内部からのSi揮散が進んで粒子表面に沿ってSiC殻の形成が進行する。1)の実験結果、すなわちSiC粒子が中空化すること、およびSi粒子に比べてSiC粒子の粒径が増大する結果は以上の加藤らのモデルの妥当性を示している。

次に、炭化水素源として CH_4 の代わりに C_2H_2 を用いた場合の生成機構の違いについて考察する。最初に、このための基礎データとして CH_4 および C_2H_2 がそれぞれ単独の場合および SiH_4 が混在する場合の熱分解特性を調べた。Fig. 10にその結果を示す。まず、 CH_4 単独および C_2H_2 単独の場合を比較すると、 $1000^\circ C$ 以下では CH_4 (図の□印)はほとんど分解しないのに対し、 C_2H_2 (図の○印)は30%程度分解することがわかり、 C_2H_2 の方が明らかに熱分解が生じ易いことがわかる。次に、それぞれの原料ガス中に化学量論比の1/20の SiH_4 を混合した場合を比較すると、いずれも SiH_4 を添加することで分解率は上昇するが、 $1000^\circ C$ で C_2H_2 (図の●印)の分解率が80%に達するのに対して、 CH_4 (図の■印)の方は僅か15

Fig.9 Mechanism of SiC formation

%程度で、 C_2H_2 の方が明らかに SiH_4 の添加の影響が大きくあらわれることがわかる。これは、前に述べたように、 SiH_4 は既に 700°C 程度で容易に熱分解を起こし、 SiH_2 、 SiH_3 などのラジカルを生じ、これが C_2H_2 を攻撃して、その分解を促進したためと推測される。これに対して CH_4 は強結合であるため、 SiH_x ラジカルの攻撃によっても容易に分解が生じなかったものと推測される。

これらの結果より、 $\text{SiH}_4/\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ 系からのSiC粒子の生成は、第一段階でSi粒子が生成するような逐次プロセスではなくFig.9の(B)に示すように、 SiH_4 と C_2H_2 が、ほぼ同時に熱分解を起こして、 SiH_x や CH_x などのラジカルを生じ、これらのラジカル同士が反応してSiCモノマーが生成し核生成に至るいわゆる均一核生成モデルに相当するメカニズムであると推測される。このようなメカニズムにより、2)の結果、すなわち CH_4 を用いる場合よりも 200°C 以上低い反応条件下で、稠密なSiC粒子が生成することが説明される。また、 $\text{SiH}_4/\text{CH}_4/\text{H}_2$ 系での、 1300°C におけるSi粒子の生成が、Siクラスターの均一核生成機構に基づくものであるとすれば、粒径もSi粒子のそれに近づき、 CH_4 系からのSiCの約1/2になることも理解できる。

これまで見てきたように、SiCの効率的な合成のためには、炭化水素が分解し易い条件を設定してやる必要があることがわかる。ところで、炭化水素系の燃料の燃焼では、拡散火災の方が予混合火災よりすすが生成し易いことが知られている。これは、拡散火災では、

Fig.10 Conversion rate of CH_4 and C_2H_2

火炎面の内側の燃料側で、火炎面からの熱及びラジカルの拡散により、炭化水素の燃焼前段階での熱分解が生じ易いためと説明されている。これと同様な現象が $\text{SiH}_4/\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ 系の層流拡散混合反応で生じていると考えられる。すなわち、拡散型の場合、 SiH_4 と C_2H_2 の相互拡散領域で反応領域が形成される。このとき、 C_2H_2 側の反応領域隣接部分では、反応領域で発生する SiH_x などのラジカルの拡散流入によって C_2H_2 の分解が促進される。これによって、 C_2H_2 の予分解が反応領域への流入前に進むことになり、反応領域で迅速にSiCの生成が進行することになる。これに対し、予混合の場合には、 C_2H_2 の分解より僅かに先行して行われる SiH_4 の分解によって生じた SiH_x ラジカルの攻撃によって、 C_2H_2 の分解は進行するが予混合であるため、生成した CH_x ラジカルがただちに

SiH_xとの反応によるSiCの生成に使われてしまうため、C₂H₂自身の自触媒的な分解が進行せず、その結果SiCの生成もスムーズに進行しないと考えられる。

結 言

1) SiH₄/HC/H₂系のSiC超微粒子合成においてHC源としてCH₄に代わってC₂H₂を用いることにより、従来の反応温度1400℃よりも200℃以上低い温度で、稠密なSiC超微粒子を合成することが可能である。

2) SiH₄とC₂H₂の混合方式として、予混合型と拡散型を比べると、SiH₄とC₂H₂のモル比が化学量論比に近い場合、混合の影響が顕著に現れ、拡散型の方がSiCの合成がスムーズに進行する。

3) SiH₄/C₂H₂/H₂系から生成するSiC超微粒子の粒

径は、SiH₄/CH₄/H₂系から生成するSiC超微粒子粒径の約1/2である。

[謝 辞] 本研究は、文部省科学研究費一般研究B(課題番号61470111)の援助を受けたことを記し感謝致します。また、本研究に対して、有益な助言をいただいた、群馬大学高分子化学科の住吉義博教授に感謝致します。

Literature cited

- 1) Endo, M., Y. Moriyama and N. Urasato : *Oyo Butsuri*, **53**, 70 (1984)
- 2) Herring, C: *J. Appl. Phys.*, **21**, 301 (1950)
- 3) Okabe, Y., J. Kita and A. Kato: *Nihon Kagaku Kaishi*, **2**, 188 (1980)

Synthesis of SiC Ultrafine Particles by Thermal CVD Method

Masayoshi Sadakata, Hideo Baba*, Masayuki Sato
and Takeshi Sakai

Dept. of Chem. Eng., Gunma Univ., Kiryu 376

Key Words : Silicone Carbide, Ultrafine Particle, Chemical Vapor Deposition, Acetylene, Ceramics

Synthesis of SiC ultrafine particles was carried out by employing the thermal CVD method where SiH₄ and a hydrocarbon gas were used as raw gas. Two hydrocarbon gases -CH₄ and C₂H₂- were used and compared with each other. Hollow SiC particles of diameter 40 nm were produced in the former case, solid SiC particles of diameter 17 nm in the latter case. A reaction temperature above 1400 °C was required for the formation of pure SiC in the former case whilst 1200 °C was sufficient for the latter case. The effect of mixing mode between SiH₄ and hydrocarbon was examined. Diffusion-type mixing could realize a higher conversion rate of SiH₄ to SiC than premix-type mixing under the condition of stoichiometric mixing ratio at the same reaction temperature.

* Hitachi Chemical Co., Ltd.