レーザーオリジナル

CO₂レーザーブレークダウンによる微粒子の生成(Ⅱ)—— BBr₃-CH₄-H₂からのB₄C微粒子の生成 ——

大 山 俊 之*・小 林 雅 義*・石 井 忠 浩**・武 内 一 夫*

(1992年11月20日 受理)

Particle Formation by CO₂ Laser-Induced Breakdown (Ⅱ)—— Formation of B₄C Fine Powder from Boron Bromide-Methane-Hydrogen System. ——

Toshiyuki OYAMA*, Masayoshi KOBAYASHI*, Tadahiro ISHII** and Kazuo TAKEUCHI*

(Received November 20, 1992)

Fine B₄C powder was synthesized by the TEA-CO₂ laser-induced dielectric gas breakdown of a BBr₃ + CH₄ + H₂ gas mixture. The product was characterized by SEM, ICP atomic emission spectroscopy, and electron and X-ray diffractions. The particles show a narrow size distribution with a mean particle size of 0.18 μm. The yield of particles was increased linearly with increasing laser pulse energy. About 90% of incident pulse energy was absorbed by plasma in the reactant gas.

Key Words: Fine particle, Gas breakdown, B₄C, Boron carbide, CO₂ laser.

1. はじめに

ホウ素は多くの元素と化合して種々の高融点、高硬度の耐熱ホウ素化合物を作る。最近、これらは色々な分野において極端条件に耐えるニューセラミックスとして注目され始めている¹⁾。耐熱ホウ素化合物には、(a)金属との化合物と、(b)周期律表Ⅲ～Ⅴ族の半金属あるいは非金属元素との化合物がある。そして、(a)の化合物は、TiB₂, ZrB₂, HfB₂, CrB₂のように、

金属と同程度の高い電気伝導度を有するのに対して、(b)の化合物はB₄C, BP, B₄Si, B₆Siのように化学的に安定で電気抵抗が大きく半導体的な性質を持っている。特にB₄Cは、その結晶構造が菱面体型(rhombohedral)であり、共有結合性が強く高硬度で耐熱性、耐食性が大きいこと等から、研磨材を始め耐摩耗材、高温材料、原子炉の制御材や遮蔽材に使用されている。さらに、B₄Cは高温における熱起電力が大きいいため熱発電材料として期待されている²⁾。このよ

* 理化学研究所 (〒351-01 和光市広沢2-1)

** 東京理科大学理学部応用化学科 (〒162 東京都新宿区神楽坂1-3)

* The Institute of Physical and Chemical Research (2-1 Hirosawa, Wako-shi, Saitama 351-01)

** Department of Science, Faculty of Applied Chemistry, Science University of Tokyo (1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162)

うな高融点・高硬度物質を各種材料に用いるためには、特性の良い微粒子として得られなければならない。

B₄C粉末は現在工業的には、無水ホウ酸の炭素還元法によって生成したインゴットの粉碎、精製、整粒によって製造されている。レーザーを用いる方法としては、Knudsenが $\text{BCl}_3 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$ 原料ガスとCW-CO₂レーザーによる熱反応で一次粒子径が約34nmで凝集性のB₄C微粒子を合成した報告があるが³⁾、生成物の結晶性等については詳しく述べられていない。

われわれは先に、TEA-CO₂レーザーのパルス光で誘起される気体のブレイクダウン(誘電破壊)に基づくプラズマ反応によりBやTiB₂微粒子が生成することを報告したが⁴⁾、今回は同様な方法で、B₄Cの微粒子を容易に合成することが出来たのでその結果を報告する。

2. 実験

TEA-CO₂レーザー(Lumonics 103)のパルス光(波数: 1043cm^{-1} (9P-24) パルスエネルギー: 1.0~1.5J, くり返し速度: 0.7~1.0Hz)を直径2cmのアイリスを通した後BaF₂レンズ(f_l=75mm, 200mm)で集光し、原料混合ガス(BBr₃+CH₄+H₂)を封入した反応セルに照射した。セルは40mmφKBr板を窓材として用いたパイレックスガラス製で、次の2種の形のものを使い分けた。すなわち、電顕や赤外スペクトル測定用には内径2cm, 長さ10cm, 内容積43mlの円筒型セルを、またX線回折用の試料等多量に生成物を必要とする場合は、直径20cm, 内容積4193mlの球型セルを使用した。いずれも予め1昼夜焼出しをした後原料ガスを封入した。BBr₃は市販の試薬(トリケミカル(株)製)を用いた。レーザー照射後、反応セル内の生成および未反応ガスを150℃で1夜加熱排気した。

生成した微粒子は走査型電顕(SEM), 電子線・X線回折(CuK α : 1.540598Å)等で同定・確認した。その際の電顕試料は、反応セル内に設置したステンレス基板上に生成粒子を沈着させて作成した。また、電子線回折には、微粒子

Fig.1 Electron diffraction pattern of B₄C prepared from a BBr₃+CH₄+H₂ gas mixture.

Fig.2 X-ray diffraction patterns of B₄C powder prepared from a BBr₃+CH₄+H₂ gas mixture.

を超音波で十分に水中に分散させた懸濁液をメッシュシートに載せ乾燥させたものを使用し、X線回折には、セル内の生成粉末をそのまま用いた。気体生成物はFT-IR分光器(Perkin Elmer40 FTIR)を用いた赤外線吸収スペクトル測定により確認した。また、生成物中のBの定量はICP発光分析によった。

3. 結果および考察

3.1 生成物の同定

微粒子生成反応には原料として50Torr BBr₃+13Torr CH₄+200Torr H₂混合ガスを用いた。レーザーのパルス光を反応セルに照射する度に反応容器の中央部でブレイクダウンが誘起され、強い発光と同時に反応が起こって灰黒色の

微粒子が生成し落下して反応セル内の器壁に付着した。この時のセル内の雰囲気は室温である。このように得られた生成微粒子の電子線回折写真及び粉末X線回折図形をFig.1及びFig.2に示す。これらの結果から求められた主な面間隔(Å)は次の通りである。4.485, 4.026, 3.966, 3.792, 2.560及び2.374。これらの値が文献値⁵⁾と一致したことから、生成微粒子はB₄C(rhombohedral)であると同定した。X線回折図

Fig.3 Scanning electron micrographs of B₄C powders prepared from a BBr₃+CH₄+H₂ gas mixture. Scale bar=1 μm.

Fig.4 Particle-size distribution analysis of the products from a BBr₃+CH₄+H₂ gas mixture.

Fig.5 Infrared absorption spectrum of a gas mixture in a reaction cell after 100 pulses irradiation.

形にみられるように、鋭いピークの他にブロードな部分が存在していることから、生成したB₄C微粒子には結晶性のもの以外に非晶質成分が混在しているといえる。

3.2 微粒子の粒径および反応の特性

反応後、室温の基板上に沈着した生成微粒子のSEM写真をFig.3に示す。写真の粒子像の大きさから求めた粒度分布(Fig.4)から明かなように、気相のプラズマ反応により平均粒径が0.18 μmで比較的均一な粒子が得られた。

BBr₃+CH₄+H₂反応ガスからB₄Cを生成する総括反応式は次のようである、

原料ガスの中で、H₂は熱反応の例を参考とし、さらにブレイクダウンのしきい値を下げるため⁴⁾過剰に用いた。原料混合ガスにレーザー光を100パルス照射した後、反応セル内の気体の赤外吸収スペクトルを測定した。得られたスペクトル(Fig.5)から、反応系には未反応のBBr₃, CH₄の他にHBr, BBr₂等の生成物が認められた。この中でBBr₂は、BBr₃がH₂で一部還元されて生成した中間生成物で、BやTiB₂の合成⁴⁾の場合と同様に、反応の進行と共にB₄Cに変化する。

レーザーの1パルス当たりのエネルギーを増

Fig.6 Dependence of the B₄C yield on the laser energy. 50Torr BBr₃ + 13Torr CH₄ + 200Torr H₂

加させた場合、平均粒径はほぼ一定のまま微粒子の収量はFig.6に見られるように比例して増加した。このことは次のように説明される。一般に、ブレイクダウンを誘起するのに必要なレーザーのフルエンスには、反応系のガスの種類と圧力によって決まる一定のしきい値がある。レーザービームをレンズで反応容器の中央部に集光するように入射させると、その光路には焦点に向かって増加するフルエンスの勾配が生じる。パルスエネルギーが小さいときは、反応ガスのブレイクダウンしきい値に相当するエネルギー密度の焦点近傍の領域でブレイクダウンが起こり、そのフルエンス領域に存在するガスが反応する。反応は常に一定のフルエンスの所で起こるので、パルスエネルギーを増大させると、反応領域はレーザー光源側(すなわち円錐形の底面側)へ移動し拡大するため収量は増

(a)

(b)

Fig.7 Oscilloscope traces of (a) an input CO₂ laser pulse, and (b) the output pulse after breakdown in the BBr₃ + CH₄ + H₂ gas mixture. (200nsec/div)

大する。また、パルスエネルギーを変えても、反応領域のフルエンスは変化しないため、同じ条件下で反応が進行し同じ粒径の微粒子が生成する。

次に反応系によるレーザーエネルギーの吸収効率とブレイクダウンのしきい値を測定した。発振媒質ガスにCO₂, HeおよびN₂を使用した時のTEA-CO₂レーザーのエネルギーを時間分割で測定した。Fig.7(a)に見られるようにパルス波形は半値幅約80n secのスパイク状のピークとそれに続くブロードなピークから成立している。前者はCO₂分子が放電によって直接励起された状態からの発光であり、後者は衝突によるN₂分子からのエネルギー移動による励起CO₂からの発光である。このような波形のレーザーパルス(波数: 1043.16cm⁻¹ (9P24))を試料ガス

(50Torr BBr₃ + 13Torr CH₄ + 200Torr H₂) が封入されたセルに照射し、このセルを通過した後のパルス光のエネルギーの時間変化を測定した結果をFig.7(b)に示す。図に見られるように、レーザーを照射し始めてから時間経過と共にレーザー光の時間あたりのエネルギー強度がある一定値を超えると、ガスブレイクダウンが誘起される。この時生成した電子の逆制動放射によって後続の光エネルギーが完全に吸収されてしまうため、セル中を通り抜ける光エネルギーは零になる。このブレイクダウンにおける試料ガスのレーザーエネルギー吸収率は、Fig.7の(a)と(b)の波形の面積を比較することにより88%と求められた。また、焦電式検出器を用いて同様に行った試料ガスセルの入射光および通過光のエネルギー測定の結果では92%の吸収率であり、いずれにしても、入射光の約90%のエネルギーが試料ガスに吸収され反応に利用されたことになり、ブレイクダウンによる光反応は単位体積あたりの光エネルギーの利用効率⁷⁾が非常に高いものであることが分かった。

4. まとめ

1. TEA-CO₂レーザーによるBBr₃ + CH₄ + H₂混合ガスのブレイクダウンで誘起されるプラズマ反応を利用して、炭化ホウ素微粒子を合成した。

2. 生成微粒子は灰黒色で粒度分布が非常に狭く、その平均粒径は0.18 μmである。
3. 微粒子の生成量はレーザーのパルスエネルギーに比例して増加した。
4. 反応時の原料混合ガスによるレーザー光の吸収率は約90%であった。

謝辞

試料の粉末X線回折測定に際してお世話になった理化学研究所分子構造解析室の飯村康紘氏に感謝致します。

参考文献

- 1) 中野喜久男：セラミックス **24** (1989) 500.
- 2) 玉木昭平：セラミックス **24** (1989) 533.
- 3) A. K. Knudsen: Adv. in Ceramics **21**, Am. Ceram. Soc. (1987) 237.
- 4) 大山俊之, 小林雅義, 石井忠浩, 武内一夫: レーザー研究 **16** (1988) 699.
- 5) M. C. Morris, H. F. McMurdie, E. H. Evans, B. Paretskin, H. S. Parker, W. Wong-Ng, D. M. Gladhill and C. R. Hubbard: Nat. Bur. Stand. (U. S.) Monog. **25**, Sect. **21** (1984) 125.
- 6) K. Sawano, J. S. Haggerty and H. K. Bowen: Yogyo-Kyokai-Shi **95** (1987) 64.
- 7) 洲之内啓, 大山俊之, 武内一夫: 化学工学論文集 **16** (1990) 624.