

マイクロ波化学を楽しもう！第8章 半導体電源を用いるマイクロ波反応装置

西岡 将輝*・岸原 充佳**・松村 竹子***

マイクロ波発生装置について（マグネトロンから半導体素子へ）

白熱電球とLED，真空管とトランジスタ

1880年代にエジソンにより京都の竹を原料にしたフィラメントとした白熱電球が世界中で利用されるようになった。その約100年後、赤崎勇氏と天野浩氏が発明した窒化ガリウム（GaN）による青色LEDが、2000年代からのLED照明の普及につながっている。このフィラメントは、1900年代の真空管の発明につながっている。真空管は、真空中のフィラメントから発生した熱電子を、周囲に配置した電極により制御するものであり、大電力の熱電子を、小電力の電極電圧により制御できることから、増幅回路として利用された。真空中の電子の動きを、固体素子中で実現したのが半導体であり、1947年にベル研究所のショックレーらによりゲルマニウム結晶を利用したトランジスタが発明されている。トランジスタは消費電力の少なさや、寿命の長さ、軽さなどから真空管から置き換えが急速進んだ。この過程で、江崎玲於奈がトンネル効果を実証するなど、半導体デバイスの発展に大きく寄与している。

この、白熱電球からLED，真空管からトランジスタへの変遷は、現在のマイクロ波発生装置におけるマグネトロンから半導体方式への切り替わりの黎明期と言える。

・マグネトロンと半導体式

マグネトロンは真空管の一つの形式である。真空中の熱フィラメントから発生した電子は、その

周囲に配置した永久磁石の作用により円周を描く軌道をとる。電極形状を調整することで、特定の周波数帯（例えば2.4 GHz～2.5 GHz）の円周軌道を描く電子のみを取り出すことで外部にマイクロ波帯のエネルギーとして取り出すものである。そもそもの原理が真空管であることから、熱フィラメントの劣化により寿命が短いという課題があり、工業生産など連続運転の場では半年毎の交換などメンテナンスが行われている。さらには、フィラメントの温度や筐体温度によりマイクロ波の発振周波数が時間変動する。マグネトロンにより発生するマイクロ波（a）と半導体電源によるマイクロ波（b）の特徴を示すと図1および表1のようになる。半導体発振源によるマイクロ波の精密さが理解出来る。さらに反応器の形状により、精密はマイクロ波を制御することもできる。

図1に示す2つのタイプのマイクロ波発振器の比較から、マグネトロンの発振器からの波形（a）は広い波長範囲に振幅が一定でないブロードな波形を示すが、半導体電源からの波形（b）は、2.45 GHzに単一のマイクロ波を発振している。

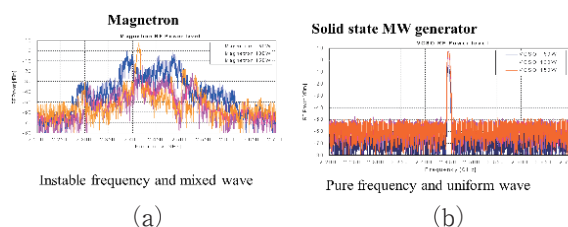


図1. マイクロ波発振の波形の違い
(a) マグネトロン発振器, (b) 半導体発振器

*みなも株式会社

**岡山県立大学准教授

*** (有) ミネルバライトラボ

表 1. マグネトロンおよび半導体によるマイクロ波発生器の比較

	マグネトロン	半導体
出力	200W~6kW	μ W~300W
出力調整範囲	30~100%	0~100%
電源効率	~70%	~70%
寿命	5000時間	10年以上
応答速度	μ sオーダー	nsオーダー
周波数安定性	~10MHz	100Hz
位相制御	特殊制御が必要	比較的容易

このような正確な周波数で発振するマイクロ波を用いると、マイクロ波装置の形状が決めやすく、精密なマイクロ波反応装置の設計が可能になる。

筆者（松村）は図2に示すような半導体同軸フローマイクロ波反応装置を開発した。

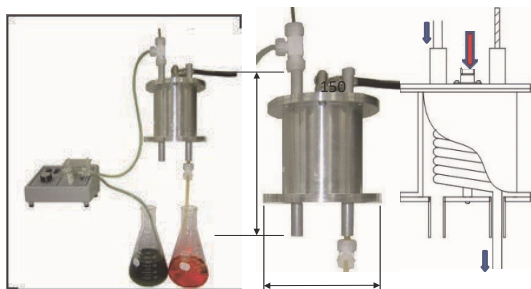


図 2. 半導体同軸マイクロ波反応装置

マイクロ波は同軸キャビティの上部から下部へと導入される。この装置は、2.45 GHz マイクロ波の波長に合わせて、長さ 12 cm の同軸の周りを直径 10 cm の金属筒で囲み、その中にらせんガラス管を通して、溶液を流通する構造になっている。外部の発振源から入力された内部のマイクロ波分布の様子が図3に示されている。

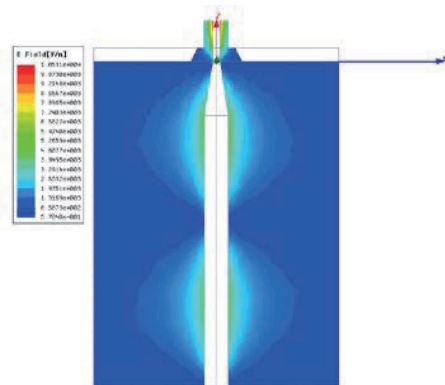
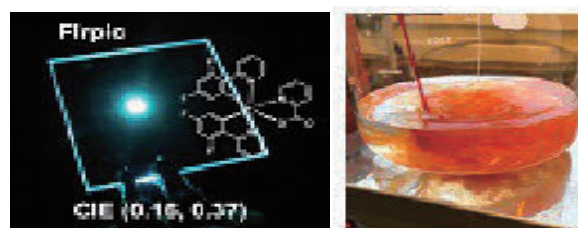


図 3. 同軸キャビティ内のマイクロ波分布（内部は空の状態）



A : Ir (ppy)₃(pic)

B : Ru (bpy)₃²⁺

図 4. 同軸フローマイクロ波反応装置による発光錯体の合成例 - A : 発光素子上で青色に光る Ir 錯体, B : 酸素センサー等, 発光分析に用いられる Ru 錯体

半導体同軸フローマイクロ波反応装置による発光錯体の迅速合成

図2に示した装置を用いて有機 EL に用いる Ir (III) 発光錯体や、分析用 Ru (II) 発光錯体の連続合成に用いることができる（図4参照）。

このような半導体マイクロ波の特徴を生かしたマイクロ波反応装置の開発が最近盛んになっている。

・精密流通型マイクロ波反応装置：TM010 型キャビティ

西岡らは、半導体マイクロ波の出力を精密に制御できる流通型マイクロ波装置 TM010 型マイクロ波反応装置を開発した。図 5.1 に TM010 型マイクロ波反応装置の外観を示している。図 5.2 にシステム図が示されている。

円筒型の TM010 モードキャビティの中心軸に沿って、テフロンチューブなど反応管を配置し反応溶液を送液すれば、反応溶液は高いエネル

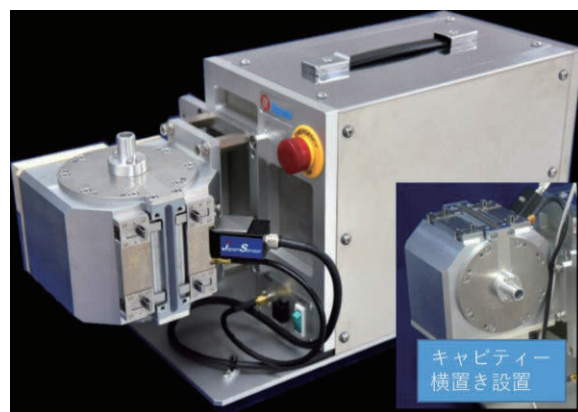


図 5.1. TM010 キャビティ

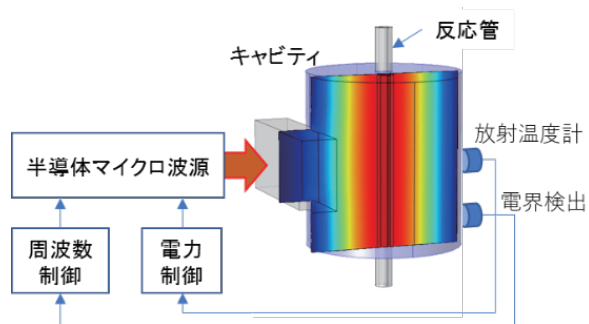


図 5.2. TM010 キャビティを用いた流通型マイクロ波反応器

ギー効率で、すべて一様な電界強中を通過しその間に加熱され反応を進行させることができる。

更に、マイクロ波周波数と電力の制御が可能な装置 (2.45 GHz 基準) を取り付けことでさらに反応追跡の精度を高めている→図 5.2

図 6 ではオンライン分光システムを取りつけて、反応のプロセスを追跡し、生成物の定量化ができるようになっている。

この装置を用いたマイクロ波精密合成例として、

1. 発光金属錯体 [Ru (2,2'-bipyridyl)₃] の高速・高純度連続合成
2. Ag ナノ粒子の連続合成
3. Pd ナノ粒子をコアとしその表面 1 原子層を白金で覆ったコアシェル型複合ナノ粒子 (Pd@Pt) の連続合成

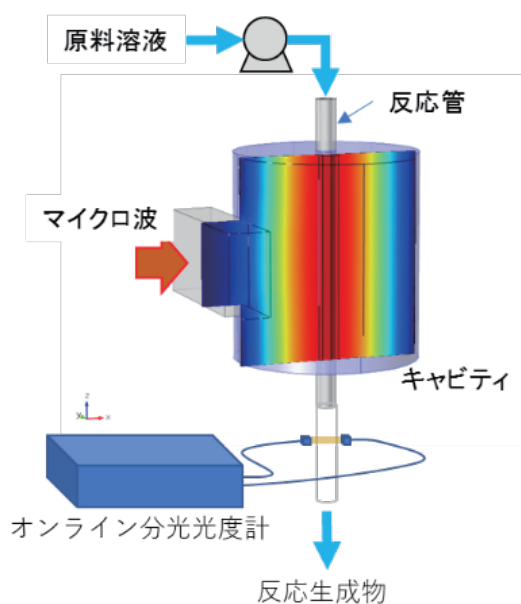


図 6. TM010 キャビティを用いた流通型マイクロ波反応器と分光測定システム

などが成功裏に行われた。

これらの装置は、電子レンジに使われる周波数と同じ周波数の 2.45 GHz の発振器を用いている。

さらに、周波数を高くしたマイクロ波装置に関しても開発研究が行われている。

24GHz 帯チップサイズマイクロ波アプリケーション

更に高い周波数になると波長が短くなることも手伝い、マイクロ波反応装置を小型化することができる。例えば 24 GHz 帯 ISM バンドを使用すれば、単純に 2.45 GHz 帯の 1/10 の波長サイズになるので、容積では 1/1000 へと小さくなり得る。図 7 (a) は、ポスト壁導波路を用いた 24 GHz 帯チップサイズマイクロ波アプリケーションの構造を示している。これは、金属円柱を配置して導波管の側壁を構成したポスト壁導波路と呼ばれる構造を上手く利用したマイクロ波アプリケーションとなっている。金属円柱の間隔は、マイクロ波にとっては十分狭い (遮断される) 一方で、その隙間にマイクロ波流路を設けることができ、溶媒を連続的に注入・取り出しが可能となる特長を備えている。図 7 (a) では、マイクロ波は同軸ポートから入力するよう描かれているが、マイクロストリップ線路を用いて平面構造にすることも可能である。24 GHz では、流路は断面 1 mm 角程度、ポスト壁導波路も 500 円硬貨程度の非常に小型な、言わばチップサイズの電子レンジである。

また、図 7 (b) は、流路に水を満たして、24 GHz、1 W のマイクロ波を入力した場合の昇温シミュレーション結果を示している。流路内の水が約 82°C まで水が昇温する結果が見られる。この装置で、金属錯体⁴⁾ や金ナノ粒子⁵⁾ の合成ができることが報告されている。

図 8 は、24 GHz 帯チップサイズマイクロ波アプリケーション (装置) の実験装置の構成を示している。DC 電源を除くと、半導体パワーアンプやマイクロ波アプリケーション自体はかなりコンパクトなサイズであることが分かる。この 24 GHz 帯マイクロ波アプリケーションは、流路に注入できる溶媒が

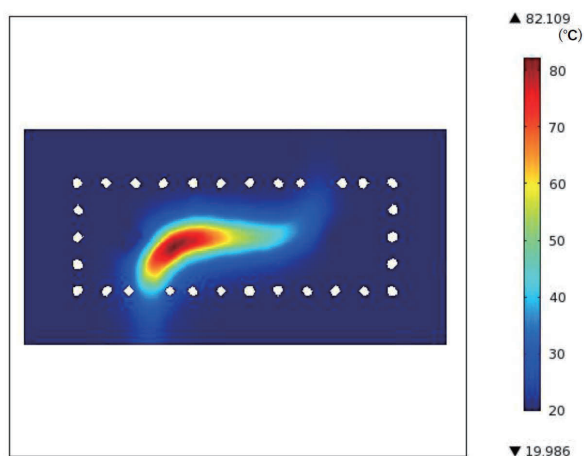
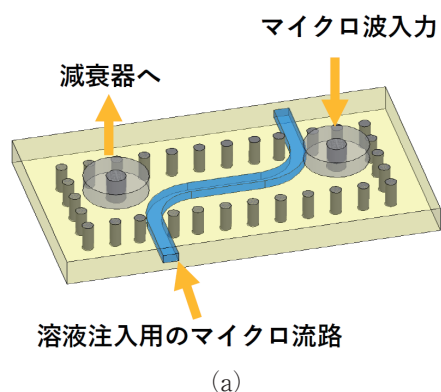


図 7. ポスト壁導波路を用いた 24 GHz 帯チップサイズマイクロ波アプリケーションの (a) 構造と (b) 昇温シミュレーション (水) による温度分布

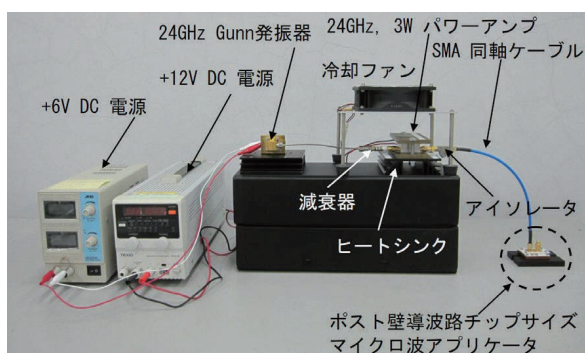


図 8. 24 GHz 帯チップサイズマイクロ波アプリケーション実験装置

数 μl 程度であるため一度に大量の生成物を得ることはできないが、他の $\mu\text{-TAS}$ デバイスと組み合わせでデスクトップサイズの化学反応システムを実現できるようになると期待されている。例えば、病院などにデスクトップサイズの装置を置き、検査薬などを欲しいときに、必要な少量だけ即座に合成するというような用途が考えられている。

文献

- 1) T.Matsumura, M.Kishihara, H. Urushihara. DEVELOPMENT OF COAXIALTYPE FLOW MICROWAVE REACTOR, 17th International Conference Microwave and High Frequency Heating, AMPERE2019.
- 2) 宮川正人, 西岡将輝, “共振器型マイクロ波加熱装置を用いた樹脂乾燥および凍結乾燥法”, 日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム講演要旨集, 14 巻, (2020) pp. 62-63.
- 3) 西岡将輝, 宮川正人, 長瀬多加子, “Development of semiflow microwave Reactor with a resonator moving system”, ACS Omega, 7, (2022) 18638-18645.
- 4) Y.Utsumi, A.Yamaguchi, T.Matsumura—Inoue, M.Kishihara, “On-chip synthesis of ruthenium complex by microwave-induced reaction in a microchannel coupled with post-wall waveguides,” Sensors and Actuators B: Chemical, **242**, (2017) 384-388.
- 5) 竹内雅耶, 岸原充佳, 福岡隆夫, 山口明啓, 内海裕一, “マイクロ波加熱によるオンチップ金ナノ粒子合成”, 電気学会論文誌 C, 140 巻, 4 号, (2020) pp. 471-475.