

半導体マイクロ波反応装置の開発

松村 竹子*, 間山 揚郎**, 小野 英世***,
藤井 知****, 福岡 隆夫*****

1. はじめに

最近マイクロ波化学合成やマイクロ波化学プロセスの開発が注目を浴びている¹⁾。今回さらにマイクロ波化学プロセスの精密化と効率化を目指して半導体マイクロ波反応装置を開発した。

ここでは新しく開発した装置の原理と特徴、錯体の迅速合成、金ナノ粒子生成への適用について述べる。

2. ダイヤモンドを用いた超高純度マイクロ波源の開発（精密マイクロ波半導体HPA）

従来から、マイクロ波の発生源として、マグネトロンが広く知られている。特徴は直流からマイクロ波への変換効率が60~70%と高く、安価なことである。このような理由から、一般的にも電子レンジのマイクロ波発生源として広く

普及している。マグネトロンは一種の真空管であり、原理的な構造を図1に示す。

陰極と陽極が同軸状に配置されており、磁界(B)をかけるため、永久磁石が配置されている。陽極に数kVの電界(E)を加えると、静磁界(B)により陰極から放出された熱電子は、ローレンツ力(F)を受けるがその大きさは次式で示される。

$$F = -e(E + v \times B) \quad (1)$$

eは電子の電荷、vは電子の速度である。適当な電界と磁界により、電子がサイクロトロン運動を起こし、陽極に設けられた空洞共振器で電子の共振現象が起こる。このようにマグネトロンはサイクロトロン運動した電子と空洞共振器における共振の相互作用を利用したものであ

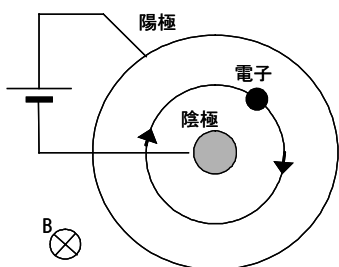


図1 マグネトロンの原理

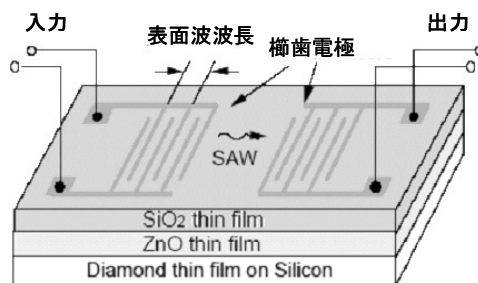


図2 ダイヤSAWの構造

*有)ミネラルライトラボ, (勸)海洋化学研究所理事

**株)クロニクス技研

***株)コウナン電子

****セイコーエプソン株)

*****京都府地域結集型研究事業

る¹⁾。しかし、サイクロトン運動から外れた一部の電子が陰極に戻る、自己発熱により、フィラメントの位置や空洞共振器のサイズが変わるなどの理由により、マグネトロンから放出される発振スペクトルは、周波数帯域が広く、スプリアスが多い。発振の改善（狭帯域化、スプリアスの低減）が試みられているが、真空管であるため改善には限界がある²⁾。

一方、高純度の発振器としては通常、高周波を容易に得るために、弾性波のモードとして、櫛歯電極（Inter Digital Transducer, IDT）を表面に形成した表面弾性波（Surface Acoustic Wave, SAW）を使う。しかしながら、使われているマグネトロンの周波数（2.45GHz）に対応する表面弾性波を伝達する材料としてダイヤモンドを使うことで純度の高い高周波信号を得ることが可能になった。

ダイヤモンドSAWは、SiO₂/ZnO/ダイヤモンドの多層薄膜材料で構成されており、図2に示す構造になっている。櫛歯電極の大きさは表面弾性波の波長に対応する。入力電極に高周波を印加すると、櫛歯電極の間隔に応じた表面弾性波が励起される。出力側の櫛歯電極の大きさは表面弾性波の波長に対応する。出力側の櫛歯電極で再び櫛歯間隔に応じた電気信号に変換される。このとき、周波数（f）とSAW波長（λ：櫛歯電極の間隔）は、表面弾性波速度をvとすると次式で示される。

$$f = v/\lambda \quad (2)$$

この電気-弾性波を繰り返すことでマグネトロンでは実現出来ない周波数純度が達成される。残念ながらダイヤモンドはそのすばらしい材料特性（バンドギャップや熱伝導率が高いなど）を期待されながら、現在の製造技術では、SAWデバイスで使われている水晶やLiNbO₃のよ

うに大型（4インチ以上）の単結晶基板を得ることは難しい。そのため、多結晶ダイヤモンド薄膜を使う。SAWデバイスにおける多結晶薄膜を使った場合のポイントは、ダイヤモンド膜中を伝播するときの表面波の損失が小さく、ダイヤモンドの特徴である高位相速度が得られることである。実際に、SAWデバイスと膜の特性を根気よく調べたところ、低伝播損失の多結晶膜の特徴は、結晶粒の結晶方位が揃うこと、波長に対して十分小さいことを満たせば、伝播損失は十分小さい事が分かった。意外なことに、ラマン分光分析では伝播損失の小さい膜では多くの結晶欠陥が含まれるという結果であった³⁾。次に、開発したダイヤモンドSAW共振器を使ってGHz帯の発振器を作製した。発振回路の構成は、ダイヤモンドSAW共振子、高周波アンプ、パワーデバイダ、位相シフタ、発振周波数を微調整するための周波数調整とからなっている。発振条件は、発振ループ内で信号が一巡したとき、信号強度が1より大きいこと、位相が2nπであることが必要である。（nは整数）このダイヤモンドSAW発振器の特徴は、①1.5～5.8GHzの高周波が可能、②10×10×3.8mm³の小型化、③信号純度を示す低位相ノイズ-90dBc/Hz@1KHz、-160dBc/Hz@10MHz、④スプリアスフリー-30dBc以下の特徴を持つ

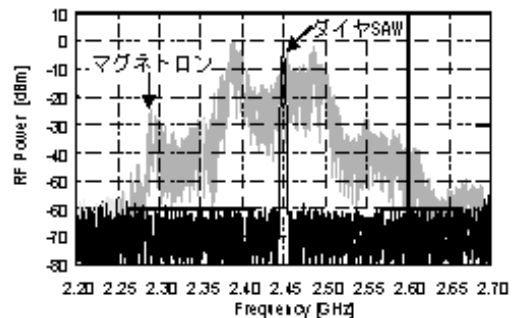


図3 発振スペクトル比較（出力50W時）

つ⁹⁾。今回、このような超高純度周波数を持つダイヤモンドSAW発振器に、最近開発された半導体パワーアンプを組み合わせることで、マグネトロンでは実現出来なかったマイクロ波源を実現することが出来た。ダイヤモンドSAWを用いたマイクロ波源（半導体HPA精密マイクロ波源）と従来のマグネトロンの発振スペクトルを図3に示す。

3. 半導体HPA精密マイクロ波反応装置の開発

開発した半導体精密マイクロ波反応装置は
1. 高純度のマイクロ波を発生するHPA（高出力増幅器）マイクロ波源、2. 高効率照射を

可能にする楕円チャンバー反応容器からなる精密マイクロ波照射部と3. 温度制御装置で構成される（図4）。

マイクロ波はHPAマイクロ波発生機（①）から内蔵する方向性結合器によって同軸ケーブルを通して汎用部の楕円チャンバー（④）に送られる。その回路の途中にインピーダンス整合器（②）を設置して反応部でのマイクロ波の反射が最小になるように調節する。この調節は電力メーター（③）でマイクロ波の入射および反射電力をモニターして行う。反応管（試験管）中の温度を蛍光温度センサー（⑥）で感知し温度制御装置（⑤）でHPAマイクロ波発生機のマイクロ波入力パワーを制御する。このように

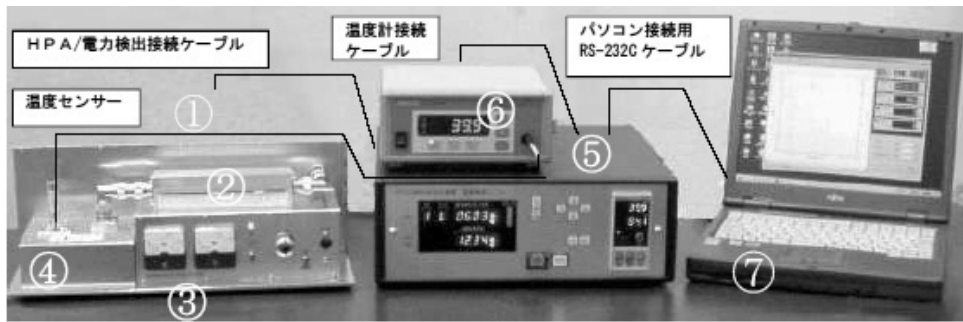
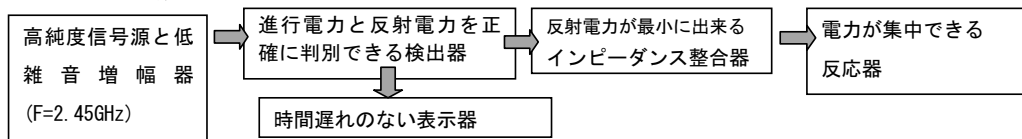


図4 半導体HPA精密マイクロ波反応装置（温度、マイクロ波入力／反射電力リアルタイム表示）

A: システムの機能



B: 対応する機器の名称

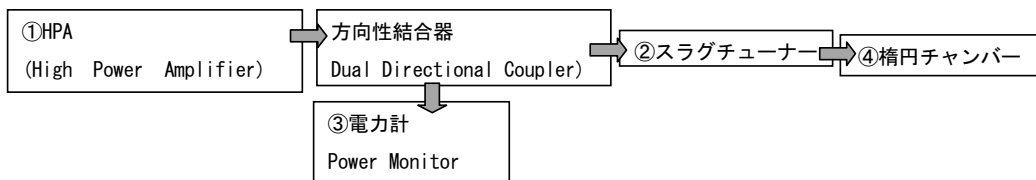


図5 精密マイクロ波照射部のシステム構成

して設定温度でマイクロ波反応が安定した温度制御の下で進む。マイクロ波反応中の温度、入射/反射マイクロ波電力はPC (⑦) 上にリアルタイムで示される。

マイクロ波照射部のシステム構成は図5に示すようになる。

2. 楕円焦点集中照射チャンバーの特徴は、入射マイクロ波電力が高効率で被照射物に照射されることで蒸留水など各種の溶媒でほぼ100%の電力吸収が確かめられた。図6にチャンバーの平面図と側面図、マイクロ波の経路を示している。

3. 温度制御装置：マイクロ波反応装置では温度制御が重要である。本装置は光センサー温度計を用い、PID温度制御方式でHPAのマイクロ波電力が制御されるPID制御による溶媒

のマイクロ波加熱のみPC上でのモニターグラフを図7に示す。温度95℃に設定した場合、水4mlの昇温時間は120秒であった。

開発した半導体HPA精密マイクロ波反応装置は次のような特徴を有している。

1. ダイヤモンドSAWによる高純度の正弦波
2. 正確な入力コントロール
3. マイクロ秒間隔の発振
4. 長寿命のマイクロ波源
5. 高効率な集中照射式
6. 正確な温度制御
7. 化学反応の迅速化
8. 軽量、コンパクト、フレキシブルな設計
9. 他の機器との連結が容易
10. キャビティー内の化学反応の追跡が可能

4. 半導体HPA精密マイクロ波反応装置による反応

4. 1 錯体迅速合成

マイクロ波合成は重元素の錯体の迅速、高収

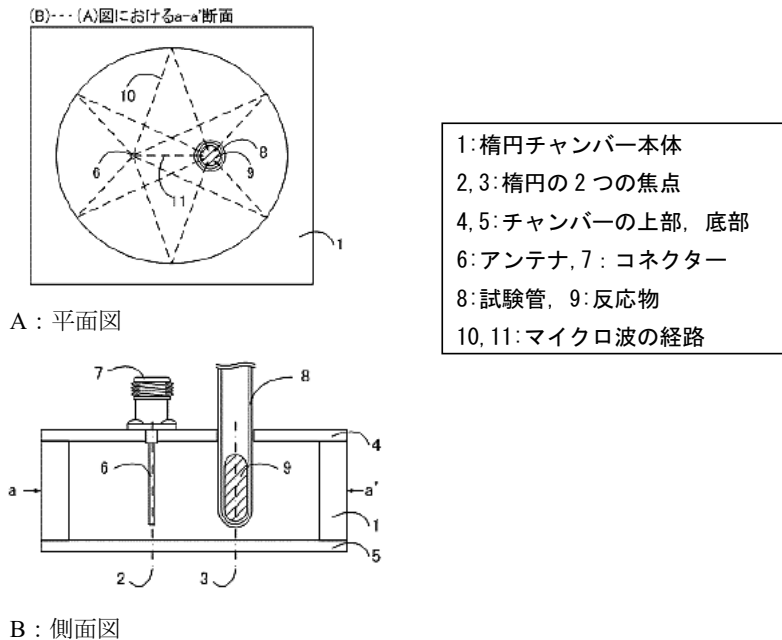


図6 楕円焦点集中式チャンバーのA：平面図 と B：側面図，各部の説明

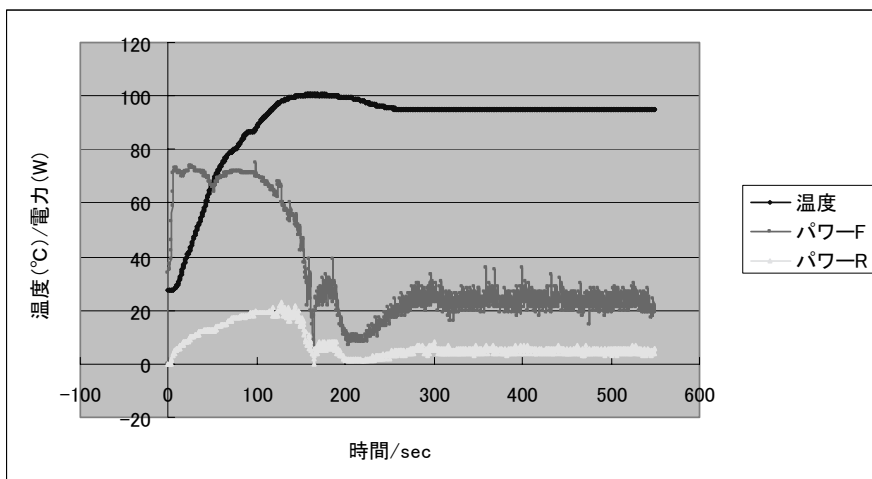


図7 水のマイクロ波加熱のPCモニターリング
— 温度および入力/反射マイクロ波電力の時間変化 —

率合成に極めて有効であることについては、本誌5巻8号に詳しく総説した⁵⁾。

本装置を用いて $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 錯体の迅速合成を検討した。

本装置による $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の合成では $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (30mg), Bipyridine 配位子 (115g) をエチレングリコール溶媒中で 175°C に温度制御してマイクロ波を照射すると錯体合成はきわめて短時間 (2分) で完結し、90%以上の収率を得た。一方従来法では長時間を要し40%の収率である。今後流通法などの適用で錯体の精密製造が可能になると期待される。

4. 2 金ナノ粒子のマイクロ波合成

金ナノ粒子は粒子径、形状に依存して特徴あるスペクトルを示し多様な機能を有する。金ナノ粒子の調製にはいろいろな方法が検討されているが、やはり高温加熱下で還流によって合成されており、特に安定化剤を用いない高純度合成については条件設定が難しい面がある。

今回の実験では、単純な反応系を用いて金ナノ粒子の迅速精密生成を検討した。

すなわち、四塩化金酸 (HAuCl_4) とクエン酸ナトリウム ($\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$) との反応により金ナノ粒子を調製する実験をマイクロ波照射下で行なった。実験は、沸騰水中で還元させる Frens の方法に準じて、様々な仕込み比で用意した四塩化金酸とクエン酸ナトリウムの混合水溶液に、溶液温度を 95°C に設定してマイクロ波を照射した。

図8から反応開始100秒を過ぎると温度は一定に保たれ、反射電力も小さい値を示し、マイクロ波が系全体に効率よく吸収されていることがわかる。

図9にマイクロ波照射による金ナノ粒子生成に伴う反応溶液呈色の時間変化の写真を示す。

マイクロ波反応装置にファイバーガイド分光光度計を取り付けることにより、反応に伴う消滅スペクトルのリアルタイム測定を行なうことができた。(図10)

消滅スペクトルは、照射時間とともに金ナノ粒子生成に対応する明確なピークが生じてくる(図11中矢印で示す)。ピークトップの波長は粒子径に依存するので、生成した金ナノ粒子のお

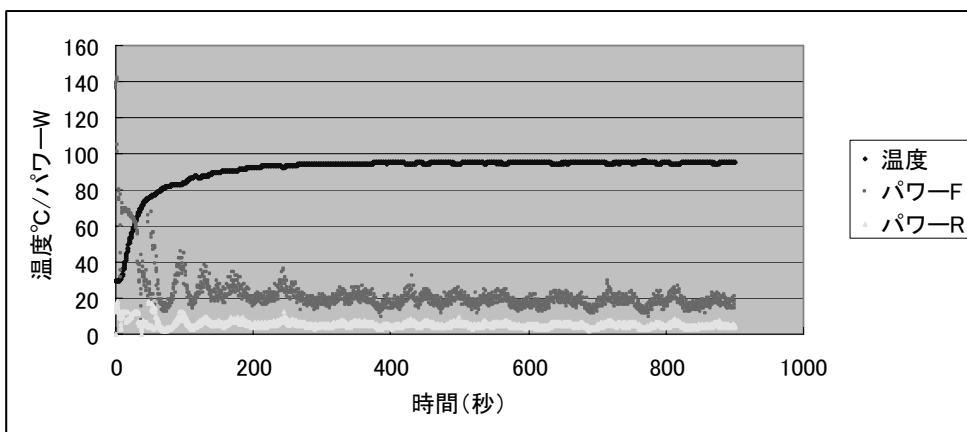


図8 金ナノ粒子マイクロ波合成のPCモニタリング



0 min 1 min 2.5 min 4 min 6 min

図9 マイクロ波照射時間と金ナノ粒子の呈色変化

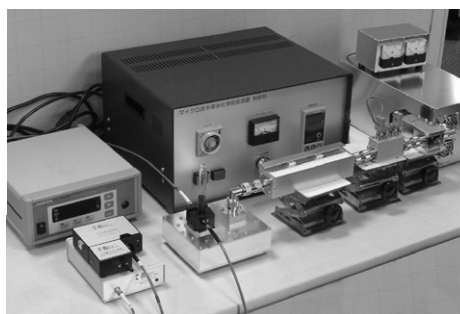


図10 マイクロ波反応装置に分光測定器を取り付け、リアルタイムで測定している様子

およその粒子径を見積もることができる。

図12の合成例では、反応は約4分で完了した。この例よりもさらに低濃度、つまり四塩化金酸濃度、クエン酸ナトリウム濃度とも低濃度の仕込み組成では、沸騰する四塩化金酸の水溶液にクエン酸ナトリウムを加え還流させるという激しい反応が通常用いられる。

一方、マイクロ波照射では気-液界面をまったく揺らがすことなく一気に加熱が可能である。本実験では低濃度条件でも液温が 90° を越えると反応は急激に進み、温和な状態のまま反応が完了した。この傾向は低濃度の組成ほど顕著であり、反応を迅速化させるマイクロ波合成の特徴を示すものである。

様々な仕込み比で用意した四塩化金酸とクエン酸ナトリウムの混合水溶液からは、それぞれ異なる色調の金ナノ粒子が得られた。図12には四塩化金酸に対するクエン酸ナトリウムの濃度を変化させて合成を行なった結果を、図13にはFrensの沸騰法による金ナノ粒子の実験結果⁶⁾との比較を示す。図中の番号は同じ合成条件であることを示す。クエン酸濃度が高いときには粒子径の小さな金ナノ粒子が得られている。

これらの結果から、マイクロ波精密合成法によって、沸騰条件下での長時間の還流や安定化剤の添加を行わない簡便な手法で、迅速に種々の粒子径の金ナノ粒子を調製出来ることがわかった。

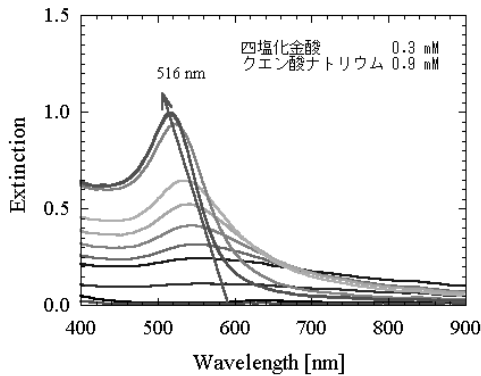


図11 金ナノ粒子生成に伴う消滅スペクトル変化

$[\text{HAuCl}_4] = 0.3\text{mM}$,
 $[\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] = 0.9\text{mM}$

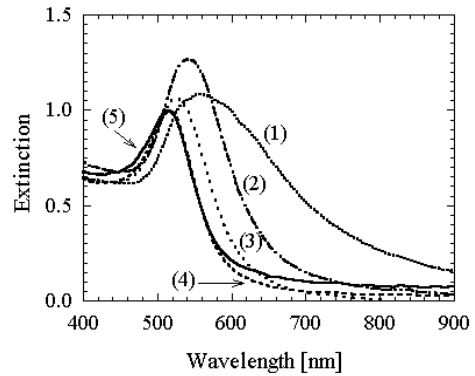


図12 種々のクエン酸ナトリウム濃度下の金ナノ粒子の消滅スペクトル

$[\text{HAuCl}_4] = 0.3\text{mM}$,
 $[\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] = (1)0.15\text{mM}, (2)0.3\text{mM},$
 $(3)0.6\text{mM}, (4)0.9\text{mM}, (5)1.8\text{mM}$

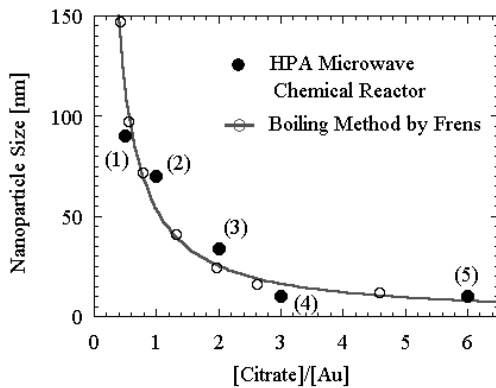


図13 マイクロ波精密合成法で得られた金ナノ粒子サイズの文献値との比較

図11のような同時分光法による反応プロセスの追跡は、さらにさまざまな反応条件での実験検討を可能とし優れた精密合成に適用できる。

謝 辞

今回の半導体HPA精密マイクロ波反応装置の開発は電波技術者と化学研究者との連携協力によって行なわれた。協力いただいた次の方々から心からの謝意を表します。

福田博行氏、田端英恒氏（コーナン電子株）、

衣笠帝弘氏（(株)BAS）

参考文献

- 1) 柳田祥三・松村竹子, 2004.01 化学同人 化学を変えるマイクロ波熱触媒
- 2) 三田友彦, 篠原真毅, 松本紘, 橋本弘蔵, 第3回宇宙太陽発電研究会, 信学技報 SPS2002-18, pp. 21-26, Mar. 3-4, 2003
- 3) S. Fujii, S. Shikata, T. Uemura, H. Nakahata, and H. Harima, IEEE Trans. Ultrasonics, Ferroelec. and Freq. Contr., **52**, 2005, pp. 1817-1822
- 4) S. Fujii, Y. Takada, and H. Harima, IEEE Freq. Cont. Symp., 2005, pp. 499-502
- 5) ケミカルエンジニアリング, **50**, 26-31 (2005)
- 6) G. Frens, Nature Phys. Sci., **241**, 20-22 (1973)