研究紹介

SiスラッジによるAl4SiC4の合成

1 はじめに

これまで、Al_4SiC_4を安価に製造するために安価な原料を模索し、合成を試みてきた。その結果、岡山県県北における林業の副産物である杉チップおよび樹皮を炭化させ、これを炭素原料として使用することで単相であるAl_4SiC_4が得られることを見出した。この木質炭素の純度は90%前後であるにも関わらず、単相のAl_4SiC_4が得られている。

一方、シリコンウェハーの加工過程においてシリコンスラッジと呼ばれるSi/エチレングリコール　サスペンションが多量に発生する。このシリコンスラッジは切削屑であることから粒子径が非常に細かく、シリコンウェハー由来であるために超高純度のSi粉末である。

超高純度および微細粒子ということから、現在では、このシリコンスラッジを用いて、SiCの合成やSi_3N_4の合成等が報告されており、Si源として有望視されている。シリコンスラッジがSiCやSi_3N_4といった非酸化物系のSi源として有効ならば、Al_4SiC_4の原料としても十分使用可能と思われる。ここでは、岡山県県北におけるシリコンウェハーの加工会社から副産物として排出されるシリコンスラッジを用いてAl_4SiC_4の合成を試みることとした。

2 実験方法

提供されたシリコンスラッジはエチレングリコールを多く含むが高粘性のサスペンションであった。これを100℃乾燥機で重量変化がなくなるまで（10日間）乾燥した。乾燥したSiスラッジはアルミナ乳鉢でほぐし、粉末状にしたものをSi原料として用いた。また、炭素源には樹皮を1000℃で炭化させ、粉砕した樹皮炭（炭素含有量88.2%）を用いた。これら原料を金属Al：シリコンスラッジ：W.C.＝108g：28g：48gの重量比で軽く混合した。この混合粉体を1時間、ボールミル混合を行った後、1700℃、10℃/min、5h、Ar雰囲気中で熱処理した。本熱処理により得られたAl_4SiC_4粉末はアルミナ乳鉢で解砕した後、粉末X線回折で生成鉱物相の同定およびSEMによる生成粒子の微構造観察をそれぞれ行った。

3 結　果

図1にシリコンスラッジのXRDパターンを示す。シリコンスラッジの回折線は半価幅の広いSiが主鉱物相として同定された。Siウエハー由来のSiであるために結晶性は高いはずであるが、同定されたピークの半価幅は広かった。これは、シリコンスラッジはSiの切削屑であるために、超微粒子となっており、半価幅が広くなったと推測される。その他、クオーツと思われる回折線が観察された。シリコンスラッジの粒子表面酸化由来のSiO_2であるならば、非晶質を示すと思われるため、ここではUnknownとした。

図2に焼成後の外観写真を示す。シリコンスラッジで合成したAl_4SiC_4はMe-Siで合成した時と同じく、均質な色味をしていた。色むらが見受けられないことはMe-Si使用時と同じく、Al_4SiC_4単相である可能性が高い。

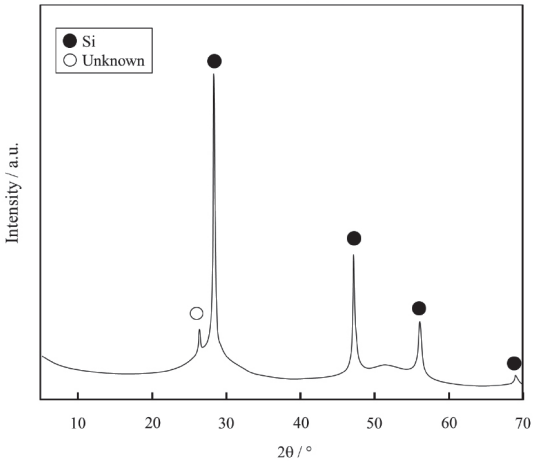

図1　100℃-10日間の乾燥後のSiスラッジのXRDパターン

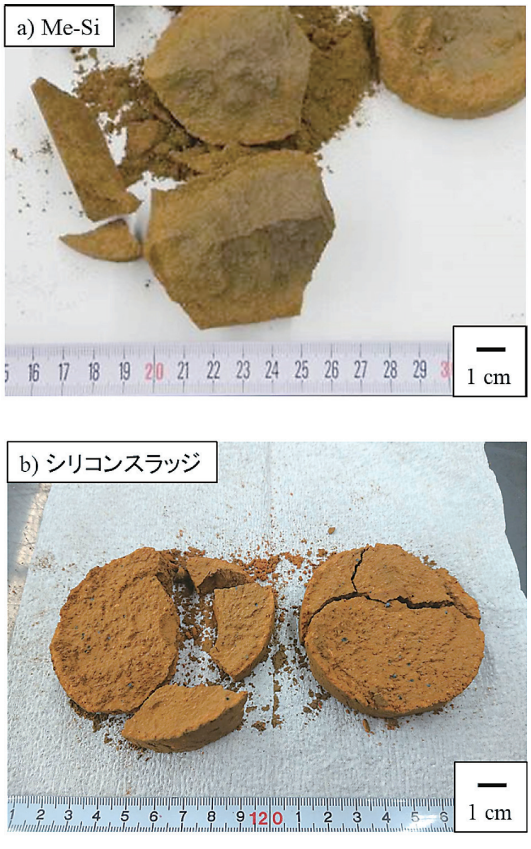

図2　各Si原料を出発原料として合成したAl_4SiC_4の外観写真

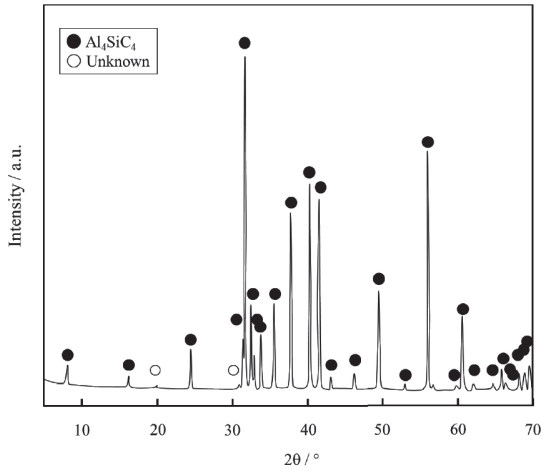

図３　1700℃、５h、アルゴン雰囲気中での熱処理後のXRDパターン

図３に合成後の粉末X線回折を示す。シリコンスラッジでもAl_4SiC_4が同定された。同定できない小さなピークが観測されたがAl_4C_3は同定されなかったことから、シリコンスラッジはAl_4SiC_4の合成原料として有効利用できることが示唆された。シリコンスラッジは未利用産業廃棄物であることから、Me-Siよりも安価な原料であると思われ、シリコンスラッジを用いることでAl_4SiC_4をより安価に合成できると推測される。

図４に合成後のAl_4SiC_4粒子の微構造観察結果を示す。シリコンスラッジを用いても、Me-Si同様、板状粒子が多く観察された。また、その粒径は約10μmであった。図１より、今回用いたシリコンスラッジは微粒子であることが示唆されており、Me-Si（＃350）と比較すると非常に細かな原料であると思われる。しかし、合成後の粒子は約10μmと、Me-Si使用時とほぼ同等であった。本研究で用いた合成方法は固体-固体および固体-気体の両反応でAl_4SiC_4の合成が進行していることが分かっている。固体-固体反応が主反応であるならば、小さい原料を用いるほど合成後の粒子は小さくなる傾向がある。逆に、固体-気体が主反応であるならば、ガス種は小さな粒子付近で凝縮しやすい性質を有しているため、合成時間とともに原料サイズに依存しない均一粒子になりやすい。シリコンスラッジを用いても合成後のAl_4SiC_4の粒径に差異が見られないことは、本合成過程が、ガス種が主となり進行している可能性が高いと思われる。

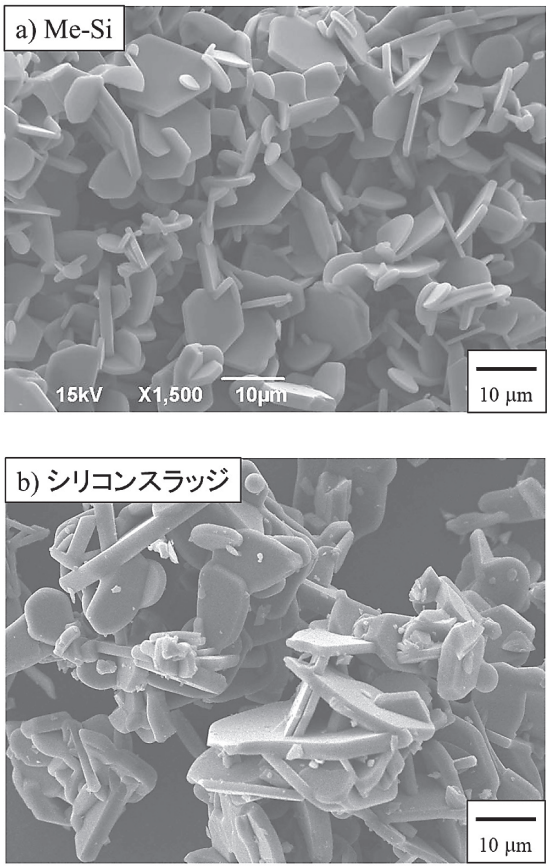

図４　熱処理後のAl_4SiC_4粒子の微構造。
a）Me-Si使用時、b）シリコンスラッジ使用時

4　まとめ

Al_4SiC_4の安価化を目指して、シリコンスラッジを用いて合成を試みた結果次の知見を得た。

１）シリコンスラッジを用いてもAl_4C_3の生成が認められないAl_4SiC_4の合成が可能であり、更なる安価化に成功した。

２）シリコンスラッジから合成されたAl_4SiC_4の粒径はMe-Siから合成されたAl_4SiC_4の粒径とほぼ同等であり、本合成過程がガス種により進行していることが示唆された。

（主任研究員　前田　朋之）