

窒化ガリウムの炭素熱還元：酸化および高温酸化に及ぼす水蒸気の影響

栗山, 真帆 / KURIYAMA, Maho

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

59

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2018-03-31

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00014841>

窒化ガリウムの炭素熱還元-酸化および 高温酸化に及ぼす水蒸気の影響

EFFECT OF WATER VAPOR ON CARBOTHERMAL REDUCTION AND OXIDATION
AND HIGH TEMPERATURE OXIDATION OF GALLIUM NITRIDE

栗山 真帆

Maho KURIYAMA

指導教員 明石 孝也

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

After heating a mixture of gallium nitride, alumina, and activated carbon in Tamman tube at 1150 °C under dry nitrogen gas flow, gallium oxide was detected on a substrate downstream, forming gallium metal and gallium oxide in the Tamman tube. On the other hand, after heating the mixture in wet nitrogen gas flow, needle-shaped gallium oxide was formed in the Tamman tube without forming gallium compounds on the substrate downstream. Thermogravimetry of gallium nitride resulted that weight gain in wet nitrogen was faster than that in dry nitrogen, and the both weight gains were obeyed diffusion-limited reaction kinetics between 700 and 850 °C. These results consistently suggested that the oxidation of gallium nitride was accelerated in water vapor.

Key Words : GaN, High temperature oxidation, Water vapor, Kinetics.

1. 緒言

ガリウム(Ga)は、窒化ガリウム(GaN)やガリウムヒ素(GaAs)のような化合物半導体として、発光ダイオード(LED)や高速通信用の高周波デバイスなどの機能性材料に用いられている。このように Ga には、電子材料分野における様々な用途があるため、2005年から2050年までの累積で現有埋蔵量の約6倍の消費をすることが予想されていた。^[1]

近年、世界的な省エネ志向の高まりによって、LED照明が急速に普及し、LED素子の原料として用いるガリウムの資源枯渇は近い将来、深刻な問題になると予想される。そこで、本研究グループでは、未実装の旧式LED素子やLED照明を手解体して得た廃LED素子から、炭素熱還元-酸化法を用いてガリウム成分の分離・回収を行っている。一般に、材料の高温酸化過程において、雰囲気中に含まれる水蒸気は高温酸化の促進や高温酸化膜の侵食を引き起こすことが知られており、LED素子の炭素熱還元や酸化の過程においても雰囲気中に含まれる水分が影響することが推定される。

そこで、本研究ではGaN粉末のGa₂O₃への酸化挙動を乾燥雰囲気及び湿潤雰囲気で行った。そして、それぞれの条件下におけるGaNの酸化挙動を固相反応における速度式で解析し、反応挙動についての調査を行った。

2. 実験方法

(1) 炭素熱還元-酸化実験

GaN、Al₂O₃および活性炭を質量比1:1:2で混合し、Al₂O₃製のタンマン管に入れ、3ゾーン式縦型管状炉の中段に設置した。Ga₂O₃の回収は、炉の下段に設置したイトリア安定化ジルコニア(YSZ)焼結体基板で行った。ヒーターの温度を上段1150°C、中段1150°C、下段1000°Cで2時間加熱した。上部からタンマン管に向けてN₂(80 mL/min)ガスまたはN₂(80 mL/min) + H₂Oガス、下流側のYSZ基板周辺にはO₂(2 mL/min)ガスを流入した。熱処理後にタンマン管に残った粉末の同定をX線回折装置(XRD)及び走査型電子顕微鏡(SEM)、エネルギー分散型X線分析(EDS)で行い、YSZ基板上に回収された元素の各成分をX線電子分光法(XPS)により分析した。

(2) 一定昇温速度における熱重量分析

GaN約100 mgをアルミナ円筒形坩堝中に入れ、熱重量分析(TG)を用いて酸化実験を実施した。50-1400°Cにおいて一定昇温速度によるTG測定を行った。その際にGaNの酸化における水蒸気の影響を調査するために試料近くからN₂(20 mL/min)またはN₂(20 mL/min) + H₂Oガスを、装置上部からN₂(60 mL/min)を加えた。

(3) 等温保持における熱重量分析

700-850°Cの間で10時間の等温条件におけるTG測定を実験(2)と同様の雰囲気で行った。また、TG測定の結果からそれぞれの温度におけるGaNの酸化挙動をJander

の式及び Guntling-Brounshtein 式などを用いて解析し、乾燥雰囲気及び湿潤雰囲気における反応速度の違いを調査した。それぞれの測定後にアルミナ円筒形坩堝に残った粉末の同定を XRD, EDS 及び XPS で行い、SEM 及び透過型電子顕微鏡(TEM)により観察を行った。

3. 結果と考察

(1) 炭素熱還元-酸化実験

乾燥雰囲気では、窒化ガリウムがタンマン管内で酸化ガリウムに酸化及び金属 Ga に還元されることが EDS 及び XRD の結果から確認することができた。管内の酸素分圧が低かったために金属 Ga が生じたと考えられる。湿潤雰囲気では酸化ガリウムが乾燥雰囲気よりも多く生成しており、Fig. 1(b)に示すように、乾燥雰囲気では生じていなかった針状の酸化ガリウムが多く生成されていた。

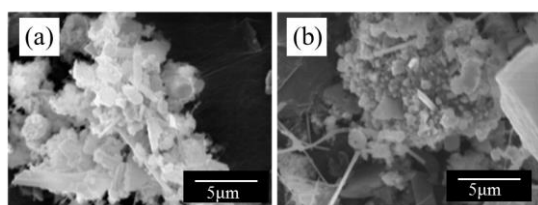


Fig. 1 SEM image of sample in Tamman tube after heating in (a)dry and (b)wet atmospheres.

(2) 一定昇温速度における熱重量分析

乾燥および湿潤窒素雰囲気中で行った TG 測定結果を Fig. 2 に示す。乾燥雰囲気、湿潤雰囲気どちらの雰囲気においても 650 °C 付近から重量増加、1150 °C 付近から重量減少が生じることを確認できた。

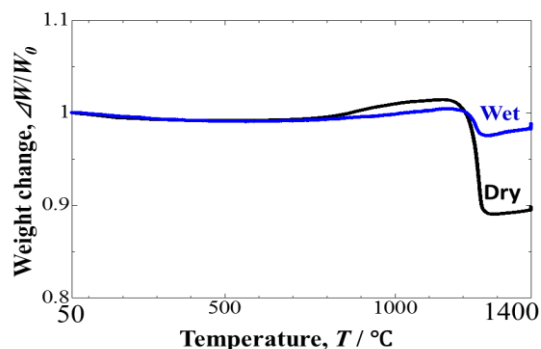


Fig. 2 TG curves during heating at a constant rate in dry and wet nitrogen gas.

(3) 等温保持における TG 測定

Fig. 3 に 700 °C, 750 °C, 800 °C における時間と反応率のグラフを示す。反応率 α は温度が高くなるほど高くなった。

Fig. 4 に縦軸に反応率、横軸に反応時間を反応が最大になった時の時間で割った値を示す。この時の反応率は乾燥雰囲気中、湿潤雰囲気中それぞれ 2 回ずつ実験を行い一番低い反応率の値を基準として計算を行った。800 °C では湿潤雰囲気が完全に拡散律速モデルに一致し、乾燥雰囲気は拡散律速モデルよりも速い酸化速度を示した。

Fig. 5 に拡散律速(D4)で解析して求めた反応速度のア

レニウスプロットを示す。850 °C では他の温度と比べて明らかにずれた位置にプロットが生じたため、700 °C -825 °C における値で計算を行った。このグラフの傾きより、それぞれの活性化エネルギーが乾燥雰囲気では 100 kJ/mol、湿潤雰囲気では 79 kJ/mol であることが求められ、湿潤雰囲気の方が活性化エネルギーが低いことが分かった。

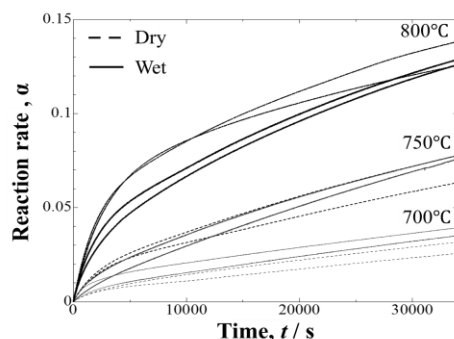


Fig. 3 Fraction of reacted GaN as a function of time at constant temperatures.

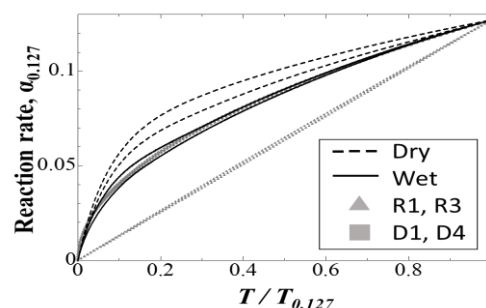


Fig. 4 Relation between fraction of reacted GaN and normalized time at 800 °C.

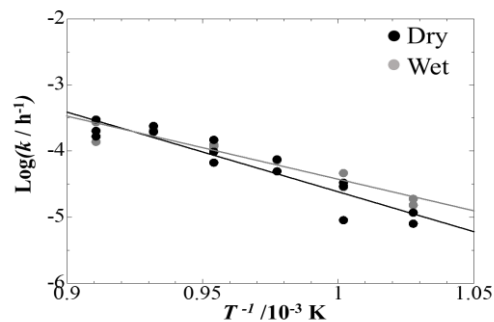


Fig. 5 Arrhenius plot for reaction rate constants based on D4 model in dry and wet nitrogen gas.

4. 結言

炭素熱還元を行う際に水蒸気を加えると、その場で酸化ガリウムが多く生成され、基板上まで輸送されなかった。TG 測定の結果より、温度が高くなるほど反応率の上昇がみられた。以上より、水蒸気により窒化ガリウムからの酸化ガリウムの生成が促進されることが明らかとなった。

参考文献

[1] K. Halada, M. Shimada and K. Ijima, Materials Transactions, 49 (2008) 402-410.