

# 有機金属錯体を出発原料とする超塑性セラミックス合成条件の探索

室蘭工業大学 工学部 材料物性工学科

助教授 佐々木眞

(平成8年度研究開発助成 AF-96013)

キーワード：結晶粒微細化, SiBCN セラミックス

## 1 研究の目的と背景

Si-CおよびSi-N結合を含有するポリマーを合成し、その化合物を焼成することによって、SiCやSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>をつくる方法に代表されるように有機高分子前駆体からセラミックスを作製する方法は、セラミックスを任意の形に成型することができ、さらに繊維や膜などを容易に作るなどができるなどの利点がある。また有機高分子前駆体段階において構造を制御することにより、セラミックスの特性を自在に変えることができるという従来のセラミックス作製方法にはない特長も有している。そのためこれらの作製プロセスを広く工業的に用いることが期待される。非晶質セラミックスの結晶化挙動はRiedelら<sup>1)</sup>によって、また非晶質セラミックスSi-N-Cの高温における構造変化に関して天野ら<sup>2)</sup>によって報告されている。またボロンを含むセラミックスに関しては、ボラジン(B-N-C-H)をベースとしたセラミックス合成がAllcockら<sup>3)</sup>によって、シラザンにボロンを添加したポリボロシラザン(Si-N-C-B-H)をベースとしたセラミックス合成がBaldusら<sup>4)</sup>によって研究されている。しかしながら現段階の研究状況では、これら有機高分子の合成法および得られたセラミックスの微細化機構に関して不明な点が数多くある。よって本報では、超塑性セラミックス合成を念頭に置いて、SiC-BNセラミックスの合成と微細化機構を解明したので、ここに報告する。

## 2 研究方法

異なる方法により合成された3種類のポリマーからそれぞれセラミックスを作製した。本実験のフローチャートをFig.1に示す。

### ポリマー合成

#### (a) ポリマーA

ポリシラザンを673Kで4時間、アルゴン雰囲気下で架橋させ架橋高分子Si-C-N-Hを作製した。

#### (b) ポリマーB

ジクロロメチルビニルシランとボランジメチルサルファイドをトルエン中で278K、3時間アルゴン雰囲気下で反応させモノマーを作製した。このモノマーをテトロヒドロフラン溶液中258K、9時間アンモニアと反応させたあと473K、5時間アルゴン雰囲気下で架橋させ架橋高分子Si-B-C-N-Hを作製した。

#### (c) ポリマーC

ポリシラザンとトリジメチルアミノボランをトルエン中で383K、2時間アルゴン雰囲気下で反応させた後、673K、4時間アルゴン雰囲気下で架橋させ架橋高分子Si-B-C-N-Hを作製した。

以上の3種類のポリマーを成型(粒径120μm以下、圧力625MPa、加圧時間60sec)した後、1323K、4時間アルゴン雰囲気下で熱分解しポリマーAからセラミックスA、ポリマーBからセラミックスB、ポリマーCからセラミックスCの非晶質セラミックスを作製した。さらにこれら非晶質セラミックスをそれぞれ1873K、50時間窒素雰囲気下/2073K、50時間窒素雰囲気下/2373K、0.5時間窒素雰囲気下で熱処理し結晶性セラミックスを作製した。得られたセラミックスについてX線回折を行った。

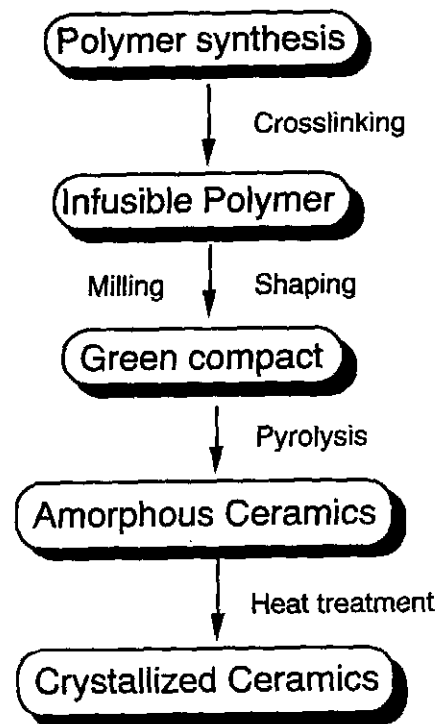


Fig. 1. Experimental flow chart.

### 3 研究成果および考察

Table 1 に得られた非晶質セラミックスの組成を示す。セラミックスBとセラミックスCにはボロンが含まれている。またセラミックスBはセラミックスAやセラミックスCと比較して炭素量が多く、ケイ素、窒素量が少ないといった特徴がある。

Table 1 Composition of Ceramics (wt%).

	Si	B	C	N	O
Ceramics A	57.7	—	13.5	25.3	1.3
Ceramics B	41.1	5.5	37.6	11.8	5.0
Ceramics C	54.1	1.6	14.9	26.1	1.0

Fig. 2 に 1873 K, 50 時間窒素雰囲気下で熱処理をしたセラミックスのX線回折結果を示す。3 種類すべてのセラミックスに  $\beta$ -SiC が生成している。ボロンを含んでいるセラミックスBとセラミックスCに関しては  $\beta$ -SiC の他に  $\text{Si}_3\text{N}_4$  が生成している。またボロン量の増加に伴い強度が低下し、さらに結晶化しにくくなっている。

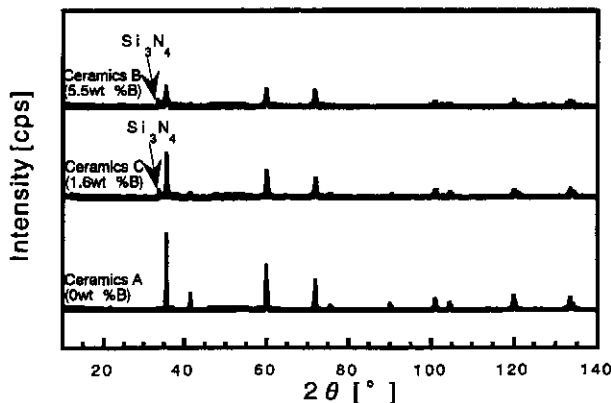


Fig.2 X-ray diffraction patterns of Ceramics heated at 1873K in  $\text{N}_2$  for 50h.

Fig. 3 に 2373 K, 0.5 時間窒素雰囲気下で熱処理をしたセラミックスのX線回折結果を示す。1873 K や 2073 K での熱処理時間が 50 h であるが、2373 K での熱処理は、短時間であるにもかかわらず容易に結晶化した。またセラミックスAとセラミックスCにおいて  $\beta$ -SiC の他に遊離の Si が生成した。

Figs. 4, 5 にセラミックスBとセラミックスCの温度別のX線回折結果を示す。Fig. 4 よりどの温度域においても  $\beta$ -SiC の他に  $\text{Si}_3\text{N}_4$  が生成している。このセラミックスBに関してはボロン含有量が多く、そのボロンの影響によって高温になっても  $\text{Si}_3\text{N}_4$  が熱分解されなくセラミックスAやセラミックスCのように遊離の Si が生成しなかったと推測される。また Fig. 5 においては高温になるほど  $\beta$ -SiC の他に Si が生成している。このセラミックスCにはセラミックスBと同様にボロンを含んでいるが、Si の含有量が多いため 2373 K という高温になる

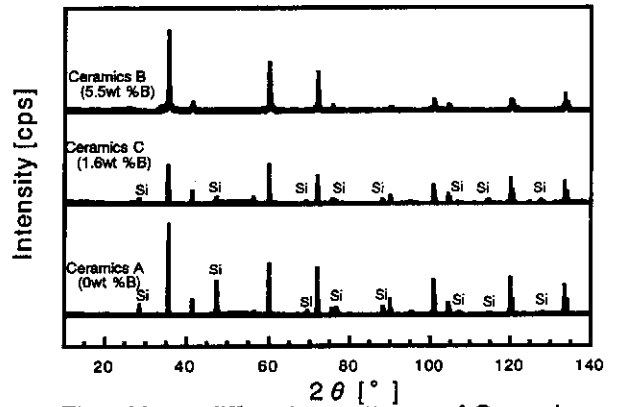


Fig.3 X-ray diffraction patterns of Ceramics heated at 2373K in  $\text{N}_2$  for 0.5h.

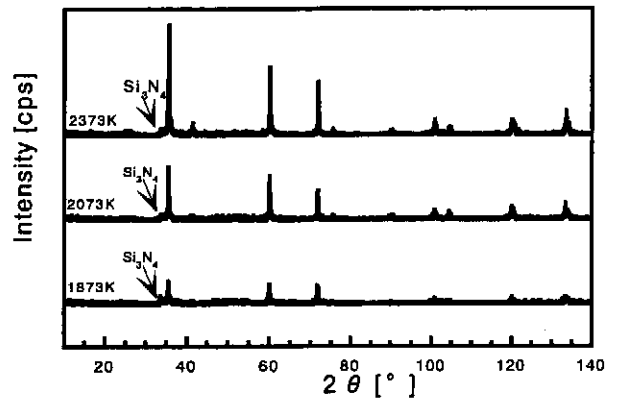


Fig.4 X-ray diffraction patterns of Ceramics B at various crystallization temperatures.

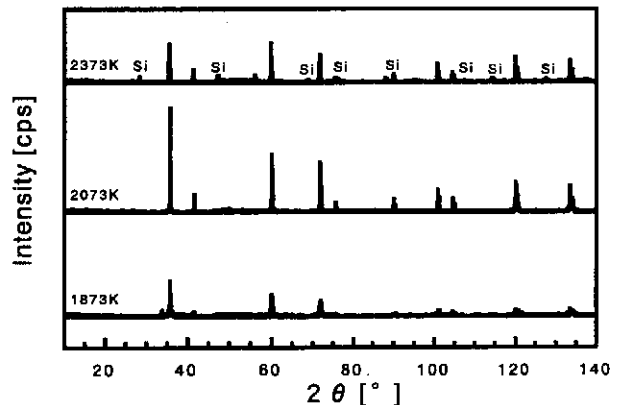


Fig.5 X-ray diffraction patterns of Ceramics C at various crystallization temperatures.

と  $\text{Si}_3\text{N}_4$  が熱分解され、遊離の Si が生成したためと思われる。セラミックスA はセラミックスCと同様に高温になると Si が生成した。

Table 2 に高分子および得られたセラミックスの収率を示す。1323 K, 4 時間アルゴン雰囲気下で熱分解後のセラミック収率は 60% ~ 80% という非常に高い値であった。また 1673 K, 50 時間窒素雰囲気下で熱処理したセラミックスと 1873 K, 50 時間窒素雰囲気下で熱処理したセラミックスの収率を比較すると後者が低い値を示した。これはこの温度域でセラミックスの組成にかかわらず、なんらかの構造変化があったと思われる。

Table 2 Yields of Polymer and Ceramics (wt%).

	Ar		N <sub>2</sub>		
	架橋反応	1323K	1673K	1873K	2073K
Polymer A	90	80	95.3	63.5	64.1
Polymer B	89	77	94.5	66.2	67.7
Polymer C	85	60	94.7	57.1	57.6

Fig. 6にセラミックスのボロン含有量とβ-SiC結晶子の大きさの関係を示す。これは1873K, 50時間窒素雰囲気下で熱処理したセラミックスのX線回折結果からβ-SiCの半価幅によって求めたものである。結晶子の大きさは次式で定義される。

$$t = 0.9 \lambda / B \cos \theta$$

tは結晶子の大きさ, Bは半価幅である。λ=1.541。θはβ-SiCの(111)面である2θ=35.75°を用いた。

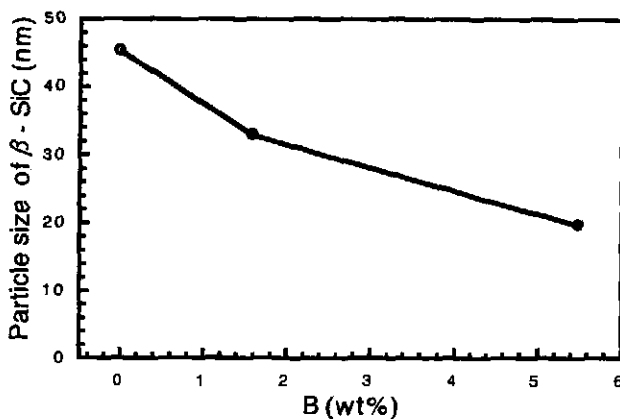


Fig.6 Relationship between particle size of β-SiC and B content.

この結果からボロン量が増加すると結晶子の小さくなっていることがわかる。セラミックス中のボロンはボロンと窒素の結合解離エネルギーが高いためボロンナイトライドとして存在していることが考えられる。このボロンナイトライドがβ-SiCの結晶生長を阻害していると推測される。

Bの添加によってSiCとSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の粒成長が抑制された原因を、STEM/EELS分析を用いて調べた。試料はB量が多い方のCeramics 2を2073Kで2時間、アルゴン気流中で2次焼結したもので、X線回折ではβ-SiCとブロードなh-BNの回折が現れている。

一般的にセラミックスは、その結晶粒界に高温でも反応性が低い異物質があると、結晶粒子の成長が抑えられることが知られている。そこで、SiCの結晶粒界の化学結合状態などをEELSで調べた。分析の際には粉体試料を用い、電子線を2.0×2.0nmに絞って微小部分分析を行っ

た。Fig. 7にSTEMの明視野像とEELS分析の結果を示す。EELS分析はB-K殻についてのスペクトルで、STEM像に○印で書かれたa, b, cの各領域について分析を行っている。各領域のEELSスペクトルを標準試料h-BNと比較すると、いずれもh-BNと酷似したスペクトルとなっていることがわかる。従ってSiCの結晶粒界にはh-BNが存在していることが示唆されている。

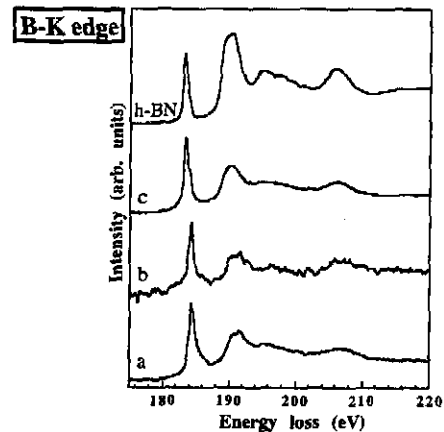


Fig. 7. STEM image and EELS (B-K edge) of ceramics (SiC+BN) for a, b, c, areas and h-BN as standard.

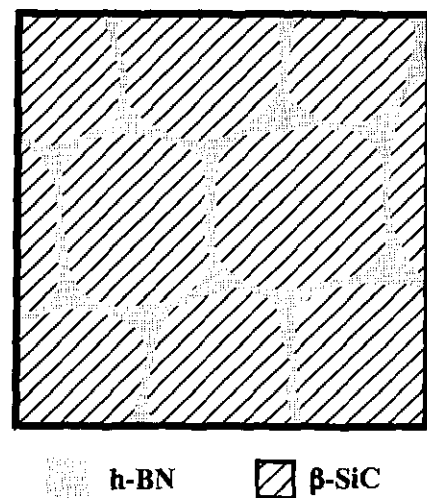


Fig. 8 Model of ceramics (SiC+BN) obtained from Ceramics B at 2073 K for 2 h in 1000 SCCM flowing Ar.

つづいてX線回折で $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ と $\alpha$ -SiCの生成を確認した試料の結果に移る。この試料は、SiCおよび $\text{Si}_3\text{N}_4$ が存在しており、粒界にはh-BNが偏析していると言うことができるだろう。

Fig. 8にはSiCとBNが生成した試料について、Fig. 9には $\text{Si}_3\text{N}_4$ とSiCが生成した試料についての、EELSの結果から考えられるモデル図を示す。B添加によりSiCの結晶粒界にBNが存在することにより、SiCの結晶成長が抑制され、SiCが微細化したことが本研究の結果裏付けられた。

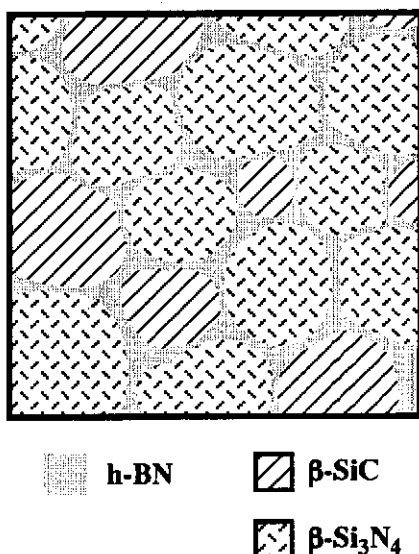


Fig. 9 Model of ceramics ( $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{BN}$ ) obtained from Ceramics C at 1973 K for 10 h in 1000 SCCM flowing  $\text{N}_2$ .

以上の結果からボロンはセラミックスの結晶化挙動に大きな影響を及ぼしていると思われる。一般に金属ボロンを混合して熱処理をすると、SiCなどの焼結状態が良くなることが知られている。ボロンを有機高分子前駆体に添加し構造を制御することによって、結晶化速度および結晶子の大きさをコントロールすることができる可能性が示された。

#### 4 結論

有機高分子を合成しそれを焼成することによって得られたセラミックスの特性を調べた結果、以下のような結論を得た。

- (1) 有機高分子 Si-C-N-H および Si-B-C-N-H の合成法を確立した。
- (2) 非晶質セラミックス Si-C-N および Si-B-C-N

が収率 60~80% で合成された。

(3) 得られた非晶質セラミックスを熱処理すると主に $\beta$ -SiC が生成した。ボロン量の多いセラミックスは結晶化しにくく結晶粒が小さくなり、 $\beta$ -SiC と同時に  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を生成した。さらに Si 量の多いセラミックスは 2373 K の高温になると遊離の Si を生成した。

(4) 非晶質セラミックスの結晶化挙動は、アルゴン雰囲気では窒素の離脱に伴って SiC が生成した。B を含む試料は結晶化開始温度が高くなり、生成する SiC の結晶粒子サイズは B 量の多い試料ほど小さいことがわかった。その結晶粒子サイズは 150nm 以下の微細なナノサイズセラミックスであった。窒素雰囲気では  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と SiC が生成し、アルゴン雰囲気では生成した SiC と同様に、B 量の多い試料ほど生成する  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の結晶粒子サイズが小さいことがわかった。

(5) B の添加によって生成する SiC と  $\text{Si}_3\text{N}_4$  がの結晶粒子サイズが小さくなった理由は、B を含む試料は B を含まないものに比べ、(1) 結晶化しにくい (結晶化する温度が高い、もしくは長時間の熱処理を要する)、(2) SiC および  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の粒界に h-BN が偏析している、ことなどから SiC および  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の結晶成長を h-BN が抑制しているためであると言えるだろう。

(6) Ceramics B を 1873K で 2 時間、アルゴン気流中で 2 次焼結した試料は、X 線的に非晶質であるが、そのクラスターサイズは約 189nm であった。この値は 1973K で生成した SiC の結晶粒子サイズ (93.1nm) よりも大きな値である。この結果からアルゴン雰囲気における結晶化のプロセスは、窒素の離脱に伴ってある程度の大きさを持ったクラスター内で再配列が起こり、SiC が生成し h-BN はその粒界に偏析するためと考えられる。

#### 謝辞

本研究の一部は、天田金属加工機械技術振興事業団研究助成により遂行されたことを付記し、改めて貴財団に深く感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) R.Riedel and M.Seher: J. Euro. Ceram. Soc., 7 (1991) 21.
- 2) 天野忠昭, 伊崎寛正: 日本セラミックス協会学術論文誌, 97 (1989) 339.
- 3) H.R.Allcock, M.F.Welker and M.Parvez: Chem. Master., 4 (1992), 296-307.
- 4) H.P.Baldus, G.Passing, D.Sporn and A.Thieranf: Ceramic Transactions, 58 (1995), pp.75-84.