

複合酸窒化けい素に 関する研究



1982

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第32号

目 次

1. 研究概要および構成	1
1. 1 はじめに	1
1. 2 研究概要	1
1. 3 研究グループ構成員	2
1. 4 研究会	2
1. 5 執筆分担	2
2. Si-Al-O-N 系に関する研究	3
2. 1 Si-Al-O-N 系酸窒化物の結晶構造	3
2. 2 透光性 β -サイアロン焼結体	6
2. 3 衝撃圧縮法による β -サイアロン粉末の合成	8
2. 4 β -サイアロン加圧焼結体の酸化と強度	9
2. 5 AlN-Al ₂ O ₃ 系焼結体の熱的性質	12
2. 6 透光性 AlN-Al ₂ O ₃ 系焼結体	14
2. 7 気相反応法による Si ₃ N ₄ 粉末の合成	15
3. Si-Y-Al-O-N 系に関する研究	19
3. 1 Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ -SiO ₂ 系の相関係	19
3. 2 α -サイアロンの合成とその安定性	22
3. 3 α -サイアロン焼結体の強度	24
3. 4 α -サイアロン焼結体の微構造	27
3. 5 α -サイアロン焼結体の電気伝導度	30
3. 6 Si ₃ N ₄ · Y ₂ O ₃ の格子像	31
4. Si-La-O-N 系に関する研究	34
4. 1 Si ₃ N ₄ -SiO ₂ -La ₂ O ₃ 系の相関係	34
4. 2 LaSi ₃ N ₅ の結晶構造	37
4. 3 MSiN 系化合物の結晶化学	41
4. 4 酸窒化物ガラス	45
5. 複合窒化物薄膜に関する研究	47
5. 1 薄膜の作製	47
5. 2 薄膜の電氣的性質	51

5. 2. 1	Al-(AlN, Au)-Au素子の電氣的性質	51
5. 2. 2	Al-(Al, Nb, N)-Au素子の電氣的性質	52
5. 3	まとめ	54
6.	関連化合物に関する研究	56
6. 1	SiC-Al ₄ C ₃ -B ₄ C系化合物の合成と構造	56
6. 2	α -Al ₄ SiC ₄ 及び Al ₄ Si ₂ C ₅ の合成及び結晶構造	58
6. 3	Al ₄ C ₃ (SiC) _n の結晶化学	61
6. 4	SiC 長周期構造の熱的安定性	64
6. 5	高純度 SiC の六方格子面からなるねじり粒界	66
6. 6	高純度 SiC のらせん転移の観察	70
6. 7	SiC の六方格子面からなるねじり粒界のエネルギー	72
7.	残された問題と将来の展望	74
8.	研究成果	75
8. 1	発表論文	75
8. 2	試料提供	77
8. 3	特許出願	77
8. 4	受賞	78

1. 研究概要および構成

1.1 はじめに

この研究報告は第3研究グループが中心となり昭和52年4月から昭和57年3月にかけて行なった研究の成果の概要を記したものである。グループ発足当時の研究の重点は、研究開始当時、国際的に注目されていた窒化けい素系耐熱材料の高強度化のため、粒界相、および窒化けい素固溶体に関し、認識を深めること、ならびに窒化物薄膜の電気的特性を代表的な例について検討することにあった。これらのうち、前者は、このグループが中心となって昭和52年4月から56年3月迄の間に行った無機材質特別研究、“耐熱構造材料の焼結加工法に関する研究”と関連を保ちながら進められた。

この研究報告は、関連物質として窒化アルミニウムおよび炭化けい素に関する記述も含むが、これは、これらの物質が、共有結合性が大きく、耐熱材料として有望であり、前記した特別研究でこれらの物質を研究対象として取り上げたことと関係している。材料の利用技術と密接に関連するテーマは、特別研究として、どちらかというとき基礎的な部分はグループ研究として進行させたからである。

この様な経緯があってこの報告は、複合酸窒化物の観点からすると一見内容の一貫性を欠くものになったが、比較的共有結合性の大きい無機化合物の粒界相、粒界、および焼結の立場からみれば、有益な結論が得られているものと思う。

通産省が、次世代基盤技術構想により“フェイレンセラミックス”として昭和56年度から無機耐熱材料をとり上げ、科学技術庁もこの種の材料研究に理解を示す状況下で、非酸化物系の耐熱構造材料は多くの研究者の関心を集めている。この報告書が、この種の研究に従事する研究者の一助となれば幸いである。紙面に制約があり、概要を記すに止まったが、結果の多くは巻末に記した様に既に学術雑誌等に報告されているので、詳細はそれらを参照頂ければと思う。

この5年間のグループ研究を進めるに当たり、当所客員研究官、鈴木弘茂教授、岡田雅年博士、および末野重穂助教授をはじめとする数多くの方々の御助言、御協力を頂いた。あらかじめここに記し深く感謝したい。

1.2 研究概要

窒化けい素焼結体に絡む粒界相の組成や構造については、主としてSi-Al-O-N系、Y-Si-Al-O-N系およびLa-Si-O-N系が研究の対象とされた。いずれの系でも、焼結がスムーズに進行する温度域では、融体の生成が認められ、放冷した試料中にはしばしば多量のガラス質の残留が認められた。共有結合性物質の焼結の進行には、融体あるいは無定形相の介在が重要な役割りを果している様である。Si-Al-O-N系ではムライト様構造を有する代表的な粒界構成鉱物の構造の概略を明らかにし、他の二つの系では相関係も検討した。

窒化けい素固溶体については、アルミニウムを含む β -サイアロンとイットリウム等を含む α -サイアロンの合成を主として検討した。当初、粒界相を含まない焼結体が得られる可能性に期待したのであるが、これは原理的に難しい目標であることが次第に明らかにされた。これらの研究を通じて、半透明の β -サイアロン焼結体が得られ、 α -サイアロン焼結体の強度や窒素含有ガラスについても検討することができた。

窒化物薄膜については、窒化アルミニウムを中心に抵抗体薄膜、あるいは高温用半導体薄膜としての利用の可能性を検討し、貴金属を分散した系で抵抗の作成が可能であり、ニオブを窒化物の形で分散した系で半導体化が可能であることを見いだした。

窒化アルミニウムは、焼結研究の対象としてもとりあげ、焼結助剤としてのアルミナの寄与を焼結体の熱膨張、熱伝導との関連で検討した。この研究の過程で、AlN-Al₂O₃系でも半透明の焼結体が得られた。同様に焼結研究の対象としてとり上げたSiCでは、難焼結性の原因が、粒界エネ

ルギーの大きさにあることを明らかにし、 $\text{SiC-Al}_4\text{C}_3\text{-B}_4\text{C}$ 系の相関係を粒界相との関連で検討した。

以上の事柄と関係する若干応用の色彩の強い研究成果は、この報告とは別に、無機材質研究所、研究報告第28号として既に発表されている。

1.3 研究グループ構成員

複合酸化けい素 (MSiON) 研究グループの構成員ならびに客員研究官は下記の通りであった。

第3研究グループ 昭和52年度～昭和56年度
総合研究官

猪股 吉三 (52.4-57.3)

主任研究官

酒井 利和

長谷川安利

井上善三郎

三友 護

上村揚一郎

木島 式倫

(52.4-57.3)

研究員

田中 英彦 (52.8-57.3)

客員研究官

鈴木 弘茂 (東京工業大学教授)

(52.4-57.3)

末野 重穂 (筑波大学助教授)

(52.4-54.3)

岡田 雅年 (金属材料技術研究所)

(54.4-57.3)

1.4 研究会

グループ研究テーマに関連する諸問題について内外の研究者と意見を交換する為、下記議題で、窒化けい素研究会を開催した。

開催日 議 題

52. 6. 23 窒化けい素焼結体の高温強度と関連

する諸問題

52. 10. 12 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 固溶体を主とする焼結体の焼結過程

10. 13 ガスタービン部材としてセラミックスが満すべき条件と、耐熱構造材料研究の最近の動向

53. 11. 7 セラミックスの高温クリープについて

54. 7. 19 $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$ 系の焼結と焼結体の性質、およびセラミックスの評価技術について

55. 2. 25 エンジニアリングセラミックスの現状

55. 9. 3 欧州の耐熱セラミックス研究状況

55. 9. 25 西独に於ける TEM を用いたセラミックスの微細構造研究の現状

55. 11. 14 MHD 発電用材料

56. 6. 14 Y_2O_3 安定化ジルコニアの電気的特性の改善

1.5 執筆分担

この研究報告は、各研究項目ごとに、それぞれを主として担当した研究者が分担執筆した。執筆の分担は次の通りである。

猪股吉三 (1章, 6.7項, 7章, 8章および2, 3, 4および6章の概要), 酒井利和 (2.5および2.6項), 長谷川安利 (2.4項), 井上善三郎 (2.1, 4.2, 4.3, 6.1, 6.2, 6.3, 6.4および6.5項), 三友護 (2.2, 2.3, 3.2, 3.4, 3.5, 3.6, 4.1および4.4項), 上村揚一郎 (5章の全部), 木島式倫 (2.7項), 田中英彦 (3.1, 3.3および6.6項)

図表番号は、各項目毎に No. を付した。参考文献は原則として各項末尾に記したが、2.5項は2.6項と共通させ、2.6項末尾に、5章は、5.3項の末尾に記した。数式に No. を付したのは5章のみである。

2. Si-Al-O-N系に関する研究

ここには、この系で生成するAlN形偽多形と、 β -サイアロンの粒界相として重要なムライト様化合物の構造、 β -サイアロンの合成と焼結体の酸化、AlN-Al₂O₃系焼結体の熱的な性質および気相反応法によるSi₃N₄粉末の合成関係の研究結果をとりまとめた。ムライト様化合物の構造の概略が明らかにされ、比較的純度の高い出発原料を用いることにより、透光性を有する β -サイアロン焼結体が得られ、AlN-Al₂O₃系でも同様な焼結体が得られた。

2.1 Si-Al-O-N系酸窒化物の結晶構造

AlNとSiO₂の固溶反応から生成する化合物の中にはサイアロン系ポリタイプと称される一連のものが存在する。AlNのWurtzite型構造が基本となり、その一部分のAl原子がSi原子によって置換され、それによって生じる電荷の不均衡を取り除くため一部のN原子が酸素原子によって置換されるという現象が起ってくる。この場合、Al \rightleftharpoons Si, N \rightleftharpoons Oの置換量に応じて生成する化合物の結晶軸 a , b 方向での変化はほとんど無いが、 c 軸方向の周期においては種々異った物が現われてくる。これらの c 軸方向に異った値をもつ各化合物は、現在までにその存在が報告されたものとしては表2.1.1に記した如く7種類のものがある。この表におけるM/Xという値は、金属原子(M)対非金属原子(X)の比率であり、それは単位胞内の各原子の個数比率(Al, Si)/(N, O)の値に相当す

表2.1.1 AlN系Sialonポリタイプに現われた偽多形の格子定数

M/X	type	a	c	c/n
4/5	8H	2.988	23.02	2.88
5/6	15R	3.010	41.81	2.79
6/7	12H	3.029	32.91	2.74
7/8	21R	3.048	57.19	2.72
9/10	27R	3.059	71.98	2.67
>9/10	2H ^a	3.079	5.30	2.65
1/1	2H	3.114	4.986	2.49

る。 c/n と言うのは、 c 軸方向の平均化された単位層の間隔を表わしている。純粋なAlNはMX層(つまりAlN層)のみから成り、それが c 軸方向に重なってウルツ鉱型結晶構造を作っている。従って、この場合M/Xの比率は $1/1$ である。次に9層のAlN層の内、一層がMX₂層(つまりSiO₂層)によって置換されたとすると、M/Xの比率は $9/10$ となる。これが27R型と称されるものである。このようにMX層中の一部分を順次MX₂層によって置換してゆくとき、その置換量に応じてM/Xの値が非連続的に変化し、表2.1.1に示した如く $1/1$, $9/10$, $7/8$, $6/7$, $5/6$, $4/5$ の値を取り、それぞれがRamsdell¹⁾の記号を用いて2H, 27R, 21R, 12H, 15R, 8Hと記載される。この現象はSiCとかZnSなどに見られるところの単一種の積層の積み重ねにより生じる多形現象²⁾(polytypism)に類似しているところから、先行研究者^{3,4)}によりサイアロン系のポリタイプの出現と解釈された。しかしながら、SiCなどの単一種の層構造によって生じる多形の場合には、積層数 n が変化してもその化学組成はどのポリタイプについても一定であるはずである。しかるにこのAlN系サイアロンのポリタイプの場合には、M/Xの値つまり組成比が積層数の変化に応じて変っている。従って厳密な意味では、このAlN系サイアロンに現われる各相はポリタイプと称すべきではなく、偽ポリタイプ(pseudo polytype)又は混合層構造(mixed layer structure)と称した方が正しい呼び名である。

さて、ここでAlN系サイアロンのMX層及びMX₂層の c 軸方向の積み重なるの可能性について考えてみよう。AlNはその全ての原子が3回軸上に存在する。つまり、0, 0, z ; $2/3$, $1/3$, z ; $1/3$, $2/3$, z の軸上にのみ限られている。そしてこれらの位置をそれぞれA, B, Cという記号にて表示することにする。AlNをAlN₄四面体の積み重ね構造と見なすとき、この四面体中心にAl原子が在って、四面体の隅にN原子が存在する。そして

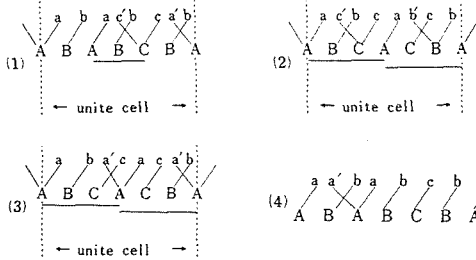


図2.1.1 6H型積層構造の例

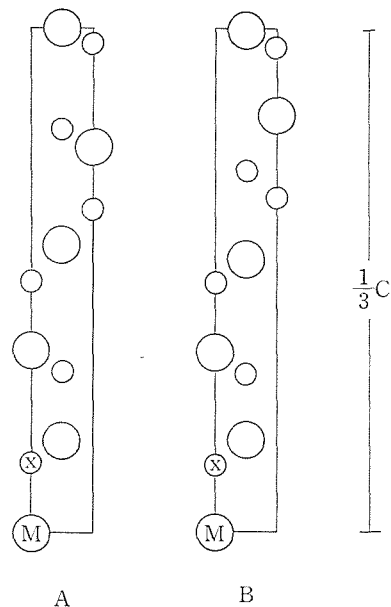
Al 原子の真上の $(\frac{3}{4} \times \frac{c}{n})\text{\AA}$ の所に必ず N 原子が存在する. この c/n は AlN の単位層の層間隔 2.493\AA に相当する. ここで M 原子の位置を大文字の A, B, C で表わし, X 原子を小文字の a, b, c で表示することとする. そうすると AlN 系サイアロンの偽ポリタイプの原子位置を簡単に表示することが可能となる. 例えば 6H 型について可能な積層構造を示すならば, 図 2.1.1 (1), (2), (3) の三通りのモデルが考えられる. ここで下線を引いた個所は閃亜鉛鉱型に M 原子が積層した部分

である. また $\overset{a'}{A}$ と記されているのは, AlN 系サイアロンに部分的に入る MX_2 層の個所である. A-サイトの M 原子と, その真上に位置する A-サイトの X 原子, 真下に位置する A-サイトの X 原子を表わしている. この表記法に従うと, AlN サイアロンのどの位置の MX 層が MX_2 層によって置換が可能であるかという事が一見して判別出来る. 具体的に説明すると, 図 2.1.1 のモデル(1)の場合, もし M 原子の A-サイトの所の MX 層を MX_2 層で置換すると図 2.1.1 のモデル(4)となる. この場合には非金属原子 X の積層構造中に aa' で示されたような同じサイトのものが連続することになる. これは積層構造上許されない位置であり, 従って図 2.2.1 (4)のようなモデルは存在し得ないことが判る. このようにして, サイアロンの偽多形の積層構造をあらかじめ予測することも可能となる⁵⁾.

上述の如き AlN サイアロンの特性を念頭に置いて 15R 型結晶の構造解析を実施した⁶⁾. 得られた試料は $0.1 \times 0.08 \times 0.02\text{mm}$ の薄片結晶である. プリセッションカメラにて, この試料の格子定数, 空間群を確認した後, X線四軸自動回折計にて $\text{MoK}\alpha$ 波長を用いて, $2\theta \leq 110^\circ$ の回折範囲でデータの集取を行った. 集めた non-zero の回折反

表2.1.2 15R AlN 系 Sialon ポリタイプの原子座標値

atoms	x	y	z
N-1	0.0	0.0	0.0462
N-2	0.6666	0.3333	0.1059
N-3	0.6666	0.3333	0.2649
N-4	0.3333	0.6666	0.3207
O-1	0.0	0.0	0.1615
O-2	0.3333	0.6666	0.2098
Al-1	0.0	0.0	0.0
Al-2	0.6666	0.3333	0.0605
Al-3	0.0	0.0	0.1200
Al-4	0.3333	0.6666	0.2527
Si-1	0.3333	0.6666	0.1875

図2.1.2 15Rポリタイプの結晶構造
MはSiとAl, XはOとN原子を意味する.

射1092個の中から独立な回折反射 235 個を得た. 通常の LP 補正を加えた後, フーリエ, 差フーリエの過程を経て, 結晶構造を精密化した. 精密化の最終段階で R 値の 0.11 を得た. この時の最終原子座標を表 2.1.2 に示す. 図 2.1.2 には 15R の結晶構造を模式的に (110) 面上に示した. 大きい円は M 原子, 小さい円は X 原子を表わしている. B は解析前の予測構造であり A は解析後の結晶構造を表わしている.

Si-Al-O-N 系酸窒化合物の中で もう一つの注

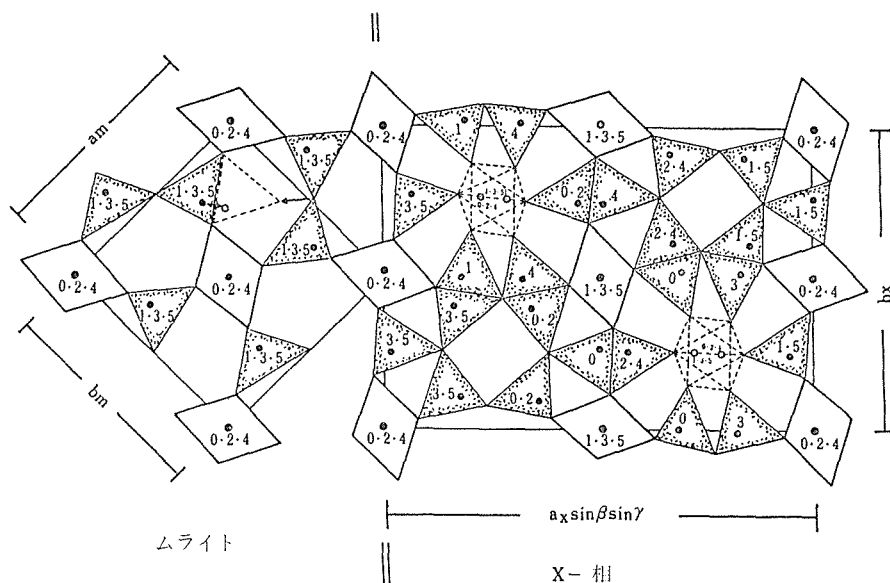


図2.1.3 X-phase と mullite の結晶構造

菱形は MX_8 八面体を，三角形は MX_4 四面体を示す．MはSi, Al原子，XはO, N原子を意味する．

目されているものにX-phase^{7,8,9,10)}がある．X線粉末回折像の特徴から硅酸塩鉱物の mullite に似た結晶構造であることは早くから予測されていた．我々は単結晶X線回折法にて，この試料についての三次元回折強度を測定し，その結晶構造の解析を試みた．試料は対積比1:1の集片双晶を持つが，双晶の回折反射への寄与を分離した後，パタソン合成，D-フーリエの過程を経て後，結晶構造の精密化を行った．四軸型自動X線回折計で集めた独立な反射の数は $2\theta \leq 120^\circ$ の範囲で， MoK_α において22838個であったが，この内 2σ 以上の回折反射1924個を捨て，これを結晶解析用データとして用いた．構造の精密化の最終段階でR値として0.185 ($wR=0.131$)を得た．得られた結果¹¹⁾は図2.1.3に図示した．初めに予想された如く，このX-相は mullite¹²⁾の結晶構造と類似の局部構造を有する．図2.1.3にも示されているごとく， MX_8 八面体（この場合，M原子はAl，X原子はOとN）が稜を共有してc軸方向に伸びた柱を形成し，この柱は， MX_4 四面体との隅共有によって連結されていることが判った．X-相と mullite との格子ベクトルには次のような関係がある．添字xはX-相を，mはmulliteを意味するとき，相互の格子ベクトル \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} には次の関係

式が成立つ．

$$\begin{aligned}\vec{a}_x + \frac{1}{3}\vec{c}_x &= \frac{3}{2}(\vec{a}_m + \vec{b}_m) \\ \vec{b}_x &= -\vec{a}_m + \vec{b}_m \\ \vec{c}_x &= 3\vec{c}_m\end{aligned}$$

尚，この化合物の典型的な組成は，単結晶合成関係のデータから $Si_6Al_7O_{18}N_3$ と考えられた¹³⁾．

参考文献

- 1) L.S. Ramsdell, Am. Mineral. 32 64, (1947).
- 2) A.R. Verma and P. Krishna, Polymorphism and Polytypism in Crystal (Wiley, New York, 1966).
- 3) A. Hendry, D.S. Perera, D. P. Thompson and K. H. Jack, "Special Ceramics 6" (Brit. Ceram. Assoc. R. A. Stoke-on-Trent, 1975) p321.
- 4) K. H. Jack, J. Mater. Sci. 11, 1135 (1976).
- 5) 無機材研ニュース第52号 (1978).
- 6) 井上善三郎，岡村富士夫，日本鉱物学会 1979年，講演要旨集 p. 22.
- 7) Y. Oyama, 窯業協会誌 82 351 (1974).
- 8) P. Drew and M. H. Lewis, J. Mater. Sci. 9, 1833 (1974).
- 9) Y. Oyama and O. Kamigaito, Japan J. Appl. Phys. 10, 1637 (1971).

- 10) Y. Oyama, Japan J, Appl. phys. 11, 760 (1972).
- 11) 岡村富士夫, 井上善三郎, 日本鉱物学会, 1979 年講演要旨集 p. 53
- 12) R. Sadanaga, M. Tokonami and Y. Takéuchi, Acta Crystgr. 15, 65 (1962).
- 13) 猪肢吉三, 小野 晃, 長谷川安利, 矢島祥行, 窯業協会誌 87, 371 (1979).

2.2 透光性 β -サイアロン焼結体

透光性焼結体の研究はアルミナ¹⁾等の酸化物やハロゲン化物が中心であった²⁾. 最近 Al_2O_3 - AlN 系のスピネル構造を持つ酸窒化物の透光性焼結体も得られている³⁾. 一方窒化けい素の薄膜は透明であることが知られている⁴⁾. β -サイアロンは窒化けい素とスピネル間の固溶体であるが, 透光性焼結体は得られていなかった. β -サイアロンの焼結体の電気伝導度を測定すると絶縁体であり⁵⁾, 通常の焼結体が灰色から黒色を帯びているのは光を吸収および散乱する原因が存在するためであると推定される. そこで高純度原料を用い透光性 β -サイアロン焼結体を得た^{6,7)}.

2.2.1 透光性 β -サイアロンの焼結法

高純度の原料粉末(Si_3N_4 ; 旭ガラス製, 金属不純物 0.2重量% 以下, Al_2O_3 ; 住友化学製 AKP-20, 純度99.99%, AlN ; 高純度化学製, 純度99.99%)を用いた. 窒化物中には酸素がともに 1.5%含まれている. 焼結中 2~3%の重量減少が認められたので, 窒化物表面の酸化物に対する組成の補正は行なわなかった. 混合物を直径 15mm の黒鉛型に入れ, $150\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力下で $1650\sim 1800^\circ\text{C}$ に 1~6 時間ホットプレスした. ホットプレス中の反応は,



焼結体は研磨して約 0.65mm の厚さとし, 光の透過率を測定した. また赤外線反射スペクトルを測定した.

焼結体内部の様子を光学顕微鏡で観察した. 焼結体の微構造は 1 MV 超高压電子顕微鏡 (TEM) と走査型電子顕微鏡 (SEM) で検討した.

2.2.2 透過率の測定

1700°C で 3 時間 ホットプレス して得た 透光性 β -サイアロン焼結体を図 2.2.1 に示す. 光の波長と透過率の関係は図 2.2.2. のように, 約 4.5 ミク

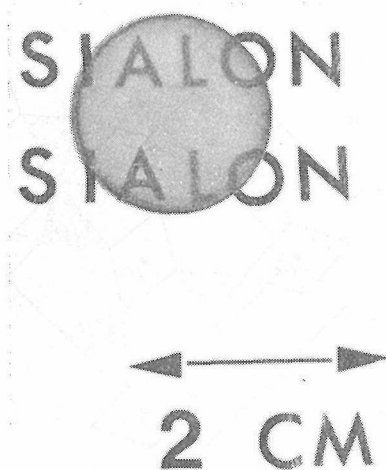


図 2.2.1 透光性は β -サイアロン焼結体 (厚さ 0.65mm)

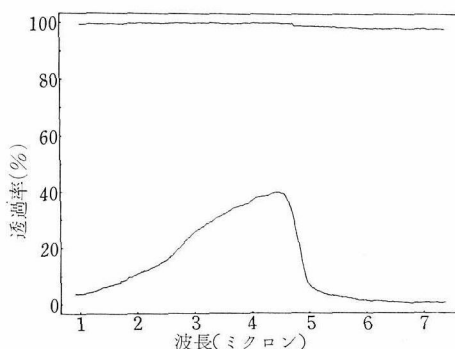


図 2.2.2 光の透過率と波長の関係
波長(ミクロン)

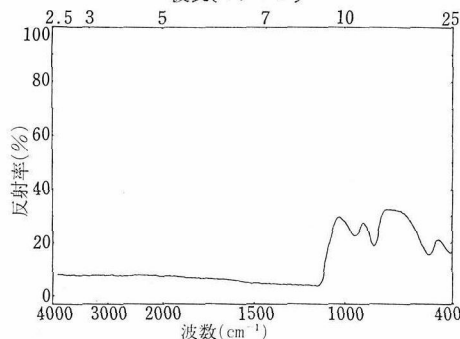


図 2.2.3 透光性 β -サイアロンの赤外線
反射スペクトル

ロンの波長で極大を示す. 長波長の領域になると急激に透過率は低下する. 低波長領域では徐々に低下する.

焼結体の赤外反射スペクトルを図 2.2.3 に示す. 粉末を用いた赤外線吸収スペクトル⁸⁾と同様

である． $400\sim1100\text{cm}^{-1}$ の間に格子振動による反射が見られる．これは約8ミクロンより長波長では光が吸収されることを意味する．透過率の測定結果(図2.2.2)では5～8ミクロンの光も吸収されている．これは結合バンドによるものであり，粉末の吸収スペクトルでは観測されない程弱いものであるが，焼結体のような厚い試料では吸収の原因になると考えられる．このことは β -サイアロン焼結体は5ミクロンより短い波長領域でのみ透光性となることを意味する．

4ミクロンより短い波長領域の透過率の低下は焼結体内に光を吸収または散乱する粒子が存在するためである．低下の傾きは粒度分布に依存する．従って可視光から5ミクロンの波長領域においてはそれらの粒子を除去することにより，透光性の向上が可能である．

2.2.3 透光性焼結体の微構造

図2.2.1と同程度の透過率を示す焼結体の透過光学顕微鏡写真を図2.2.4に示す．20ミクロン以下の直径を持つ黒色の粒子が存在している．これは未反応粒子と考えられる．破面を弗硝酸溶液でエッチング後のSEM写真を図2.2.5に示す．粒界にはほとんどガラス相が残っていない．気孔のように見えるのは粒間に一部ガラス相が存在していたためである．

大きなAlN粒子を用いると透過率は最高でも15%程度である．その焼結体の透過光学顕微鏡写真は図2.2.6である．大きな未反応粒子が光の透過率を低下させていることがわかる．

反応が十分でなく，粒界にガラス相が多量に残留しているとガラス相と β -サイアロン粒子は屈折率が異なるので透過率を低下させる．図2.2.7と図2.2.8にTEMおよびSEMによる微構造を

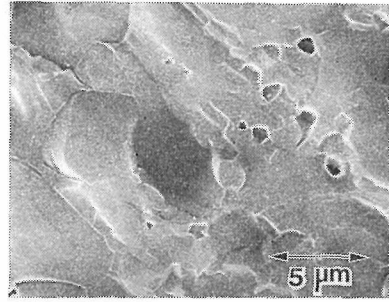


図2.2.5 透光性焼結体のエッチング後の破面

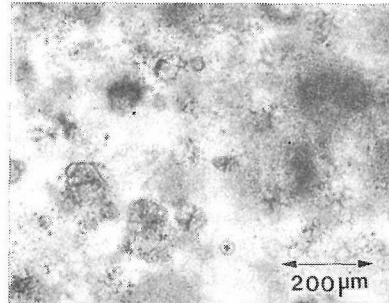


図2.2.6 透過率の低い焼結体の透過光学顕微鏡写真

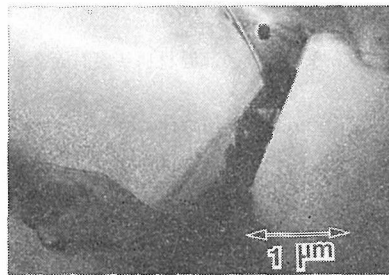


図2.2.7 透過率の低い焼結体のTEM写真

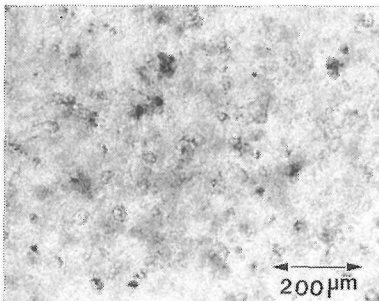


図2.2.4 透光性焼結体の透過光学顕微鏡写真

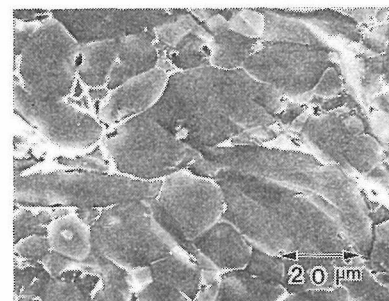


図2.2.8 透過率の低い焼結体のSEM写真

示した。粒界相を固溶させる目的で高温で焼結するには上限の温度がある。1750℃以上の温度では空孔の生成や蒸発による組成変化が大きく、光の透過率はかえって低下する。ホットプレス温度としては1650～1700℃が適当である。

2.2.4 まとめ

β-サイアロン焼結体は光を吸収 および 散乱する原因を除去すれば可視光～5 ミクロンの領域での高温用光学材料として有望である。光の吸収または散乱の原因としては、1) 不純物、2) 未反応粒子、3) 粒界のガラス相、4) 空孔、5) 残留気孔等がある。本研究では1) と2) に特に着目し、透光性β-サイアロンを得ることができた。

参 考 文 献

- 1) R.L. Coble U.S. Patent 3026210 (1962).
- 2) K.W. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics" 2nd Ed. (Wiley Interscience. NY, 1976) p. 648.
- 3) J. W. McCauley and N. D. Corbin, J. Am. Ceram. Soc. 62, 476 (1979).
- 4) K. Nihara and T. Hirai, J. Mater. Sci. 11, 593 (1976).
- 5) M. Mitomo and Y. Uemura. ibid 16, 552 (1981).
- 6) 三友護, 守吉佑介, 高温材料基礎討論会 (昭和56年11月).
- 7) M. Mitomo, Y. Moriyoshi, T. Sakai, T. Ohsaka and M. Kobayashi, J. Mater. Sci. Letters. 1, 25 (1982).
- 8) S. Wild, H. Elliot and D. P. Thompson, J. Mater. Sci. 13, 1769 (1978).

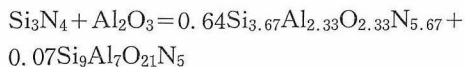
2.3 衝撃圧縮法によるβ-サイアロン粉末の合成

衝撃圧縮は原料粉末を入れた容器に爆薬によって飛ばした金属板を当てることにより、短時間(10⁻⁵～10⁻⁶秒)超高压を加えるものである¹⁾。断熱圧縮により試料温度も上昇する。

窒化けい素(Si₃N₄)を焼結助剤なしで衝撃圧縮するとα→βの相転移と同時に、理論値の90%以上の密度で粒子間に強固な結合の形成された焼結体を得られた²⁾。

細かいβ-サイアロンを得る目的でSi₃N₄とAl₂O₃の等モル混合物を衝撃圧縮した。平衡下で

は生成物として、 $z=2.33$ のβ-サイアロン(一般式Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}, $z=0\sim4.2$)とx-相と予想される^{3,4)}。反応はX-相をSi₉Al₇O₂₁N₅とすると、



混合粉末を直径12mmのステンレス容器に入れ、800MN/m²の圧力下で圧粉体とした。容器をマウストラップ型の衝撃圧縮装置で処理した。圧力は40, 60, 80GN/m²とし、加圧の時間は2～3μsecである。

衝撃圧縮後試料が焼結していることが認められた。ただし、試料全体は1つでなく、約2mm位の破片となっていた。破面を図2.3.1に示す。1～5ミクロンの気孔が認められるが、他の部分は密に結合している⁵⁾。

HFとHNO₃の水溶液でエッチングすると酸化物含有率の多いX-相は溶解し、β-サイアロン粒子は残る。破面のエッチング後の写真は図2.3.2のように0.5ミクロン以下の微細なβ-サイアロン粒子が生成したことを示している。

生成物の結晶質組成を表2.3.1に示す。主成分としてβ-サイアロンが生成している。X-相は検出されていない。未反応成分としてSi₃N₄とAl₂O₃

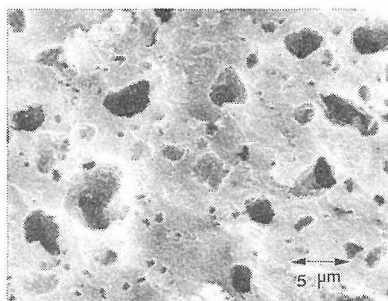


図2.3.1 衝撃圧縮で得たβ-サイアロンの破面

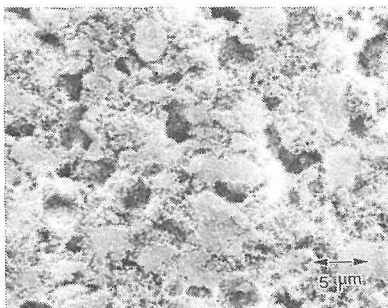


図2.3.2 エッチング後の破面

表2.3.1 衝撃圧縮で得た焼結体の結晶組成

実験番号	結 晶 組 成	β -サイアロンの z 値	衝 撃 圧 力 (GN/m ²)
1	β -sialon \gg β -Si ₃ N ₄ \gg α -Al ₂ O ₃ , α -Si ₃ N ₄	2.5-3	80
2	β -sialon \gg β -Si ₃ N ₄ , α -Al ₂ O ₃ \gg α -Si ₃ N ₄	"	60
3	β -sialon \gg α -Al ₂ O ₃ , β -Si ₃ N ₄ \gg α -Si ₃ N ₄	"	40

が認められる。未反応物の量は実験の範囲内では衝撃圧力が高い程多い傾向にある。生成した β -サイアロンは Z の値 2.5~3 であり、格子面により多少幅がある。このことは固溶した Al と O が均一に固溶せず、方向性があることを示唆する。 β -サイアロンの Z 値が計算値 2.3 より高い値を示すことは Al₂O₃ に Si₃N₄ が固溶することにより、 β -サイアロンが得られることを示す。さらに時間をかければ β -サイアロン、Al₂O₃ およびガラス相、Si₃N₄ が反応し、組成の均一化により、固溶量の低い β -サイアロンになると推定される。

衝撃圧縮により β -サイアロン焼結体を得られた事はごく短時間の加圧によっても化学反応が起ることを示している。衝撃圧縮では加熱も同時に急激に起こるが急冷されるので、焼結体内の粒成長が起こらない。組成を均一にするのは困難であり、そのため急冷中に亀裂が発生し、焼結体を得るには不利であるが、微細な β -サイアロン粉末を得るには優れた方法である。

参 考 文 献

- 1) N. Setaka and Y. Sekikawa, J. Am. Ceram. Soc. 63, 238 (1980).
- 2) M. Mitomo and N. Setaka, J. Mater. Sci. 16, 851 (1981).
- 3) K.H. Jack, ibid. 11, 1135 (1976).
- 4) M. Mitomo, N. Kuramoto, M. Tsutsumi and H. Suzuki, 窯業協会誌 86, 526 (1978).
- 5) M. Mitomo, N. Setaka and M. Tsutsumi, 窯業協会誌. 89, 390 (1981).

2.4 β -サイアロン 加圧焼結体の酸化と強度

非酸化物系耐熱構造材料として実際に使用する場合、まず最初に遭遇する問題は材料の酸化の問題であろう。窒化物セラミックスの本質として、高温状態にさらされることによって、窒化物セラミックスは表面から酸化が始まり、次第に内部に

進行してゆく。この酸化機構に関してはまだ系統的に十分な解明がなされていないのが現状である。窒化けい素及びサイアロン加圧焼結体についての酸化挙動については既に報告した¹⁻³⁾。Si₃N₄-MgO 系では、酸化によって 3 層構造の酸化膜が生成され、クリストバライト、各種けい酸塩及びガラス相が酸化生成物として認められ、酸化の律速は Mg を含む不純物及び酸素の拡散であると考察した。また Si₃N₄-Y₂O₃-Al₂O₃ 系では酸化の進行によって、初期酸化時の酸化膜内に生成したクリストバライトは次第に消滅し、Y₂O₃-2SiO₂ の針状結晶と微量の 2Y₂O₃·Al₂O₃ を含む、ち密なガラス相に変化し、酸化の律速は、初期段階では酸素の拡散が、更に酸化が進行するに従って Y³⁺, Al³⁺ を含む不純物の拡散であると考察した。 β -サイアロン系では Si_{6-2z}·Al_{2z}·O_{2z}·N_{8-2z} の $z = 1 \sim 4$ までの系についての酸化挙動を研究し、 $z = 1$ から 4 になるに従って、ち密な酸化膜からポーラスな酸化膜に変化すること、及び $z = 1 \sim 2$ で認められたクリストバライト、ムライト相及びガラス相の酸化生成物は $z = 3 \sim 4$ になるに従って、クリストバライト相は消滅し、ムライト及びガラス相のみになる事を明らかにし、酸化の律速の寄与率は酸素の拡散では $\beta_1 < \beta_2 < \beta_3 < \beta_4$ 、不純物の拡散では $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3 > \beta_4$ であると考察した。上記諸研究の結果、窒化物セラミックスの耐酸化性についてはサイアロンが優れており特に $z = 2$ 以下のものが好ましいものと考察した。以上のことから代表的な窒化物セラミックスとして β -サイアロン ($z = 2$) の加圧焼結体について、24 時間から 720 時間にわたって酸素雰囲気中で 1200° 及び 1300°C の温度で酸化したものについて、室温強度を測定し、酸化が強度に及ぼす影響を調べた。

2.4.1 実験方法

図 2.4.1 及び 2.4.2 に酸化実験装置及び試料設置部分のスケッチを示した。電気炉で所定の時間

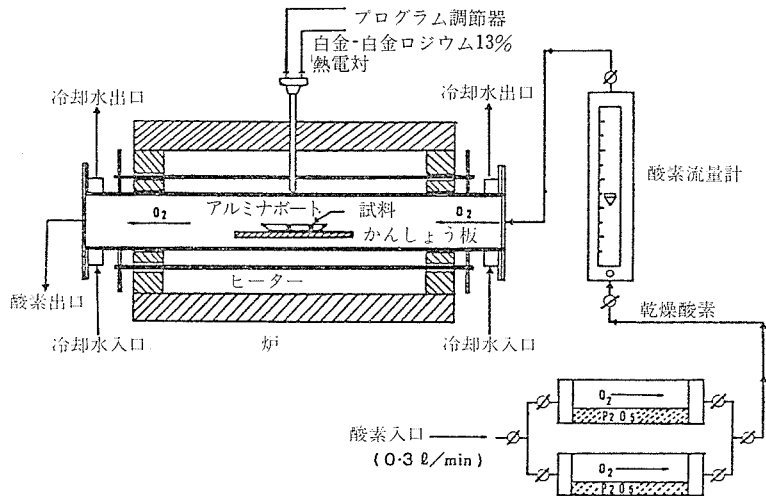


図2.4.1 酸化装置図

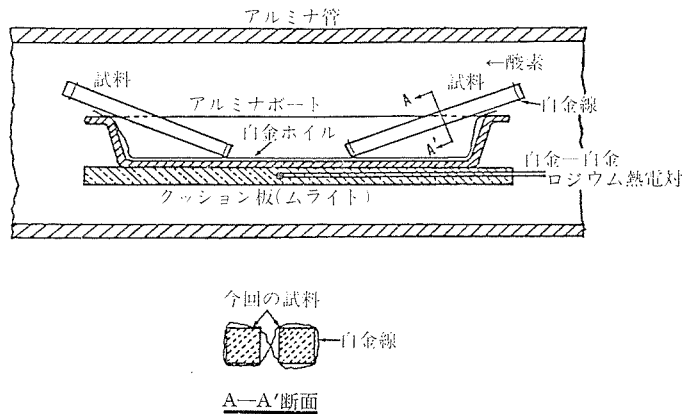


図2.4.2 酸化時の試料設置部分詳細図

酸化した後、試料を徐冷して室温に冷却後、試料表面粗さを Talysurf-5 型にて測定後、次いで Instron Model 1123 試験機でスパン 30mm, クロスヘッド速度 0.5mm/min の加圧速度で 3 点曲げ試験を行った。試験に供した個数は各 6 個である。試験完了後各試料の破断面を SEM によって観察した。

2.4.2 実験結果及び考察

i) 曲げ強度及び表面粗さ

図2.4.3, 2.4.4に 1200℃及び 1300℃酸化による曲げ強度試験結果と酸化時間(d)を, 図2.4.5に表面粗さ (R_{max}) と酸化時間の結果を示した。一般に材料の破壊強度としては次式が使われる⁴⁾。

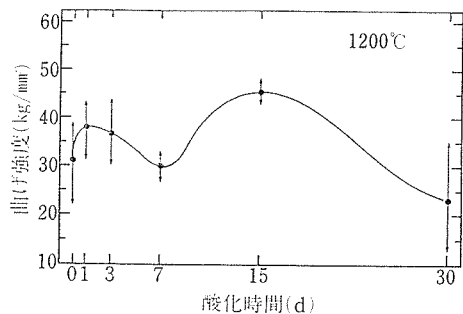


図2.4.3 1200℃酸化時の曲げ強度(kg/mm²)～酸化時間(d)

$$\sigma = \frac{1}{Y} \left(\frac{2 \cdot E \cdot r_i}{C} \right)^{\frac{1}{2}}$$

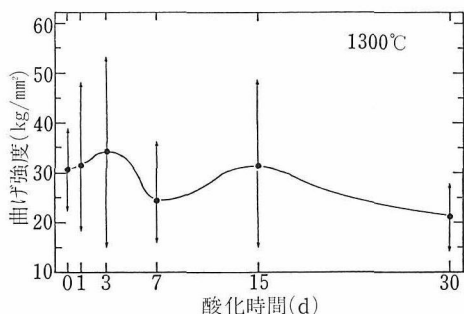


図2.4.4 1300℃酸化時の曲げ強度(kg/mm²)～酸化時間(d)

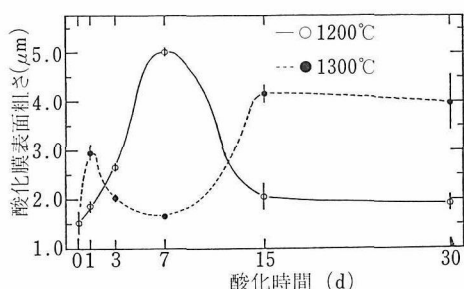


図2.4.5 酸化時に生成した酸化膜表面粗さ (R_{\max})(μm)～酸化時間(d)

上式において、 σ ：破壊強度、 E ：ヤング率、 r_i ：破壊の過程において、新しい単位表面を作るのに必要なエネルギー、 Y ：幾何定数、 C ：表面または内部欠陥の $1/2$ のサイズである。1200℃における強度変動は①酸化時間が0から1d近辺迄の増加は、図2.4.5においては表面粗さがやや増加する(C の増加→ σ の減少)が、この増加による強度の低下割合に対して、表面加工傷が酸化によってヒーリングされ(C の減少)、かつ内部欠陥として存在するき裂部分の先端の応力集中が酸化膜

によって緩和(r_i の増加)し、また焼鈍によって試料中に存在した内部熱応力が減少(r_i の増加)したための σ の増加割合が大きい結果と考察される。

②酸化時間が1dから7d近辺までの強度減少は図2.4.5において R_{\max} が約5 μm と最大になる領域で C の著しい増加による σ の減少と考察される。③酸化時間が7dから更に進行すると R_{\max} は減少し(C の減少) σ は増加するが、一方長時間酸化による粒成長の影響などで内部欠陥の増加が表面粗さの減少を上回ることになり強度は次第に減少の傾向をたどる。1300℃酸化では、各酸化時間における強度の変動が大きく、その影響は的確につかめない。

ii) SEMによる破断面の観察

強度測定の前断面をSEMによって観察し、破壊の起点を調べた。破壊の出発点は①酸化膜と基体の境界面、②酸化膜内の欠陥部、③基体中の欠陥部に大別出来る。①酸化膜と基体の境界面から破壊が出発する場合、境界面では酸化膜と基体との熱膨脹係数の差により、圧縮または引張り応力が発生し、これが剪断応力となり破壊の起点になる。また酸化時に生成する気泡の一部が酸化膜と基体との境界面に閉じこめられる結果、その部分を起点として破壊が始まる。②酸化膜内の欠陥部を起点とする破壊は、酸化層内の気泡の一部が鋭角を伴った空洞部を形成する場合があり、その鋭角部から破壊が発生する。③基体中の欠陥部からの破壊は、基体中に含有する粗粒、空洞部から発生するもので、①の酸化膜と基体との境界面、②の酸化膜内の欠陥部を破壊の出発点とするものより大きい欠陥を基体中に含有した場合に発生する。以上①～③の一例を図2.4.6～2.4.8に示した。

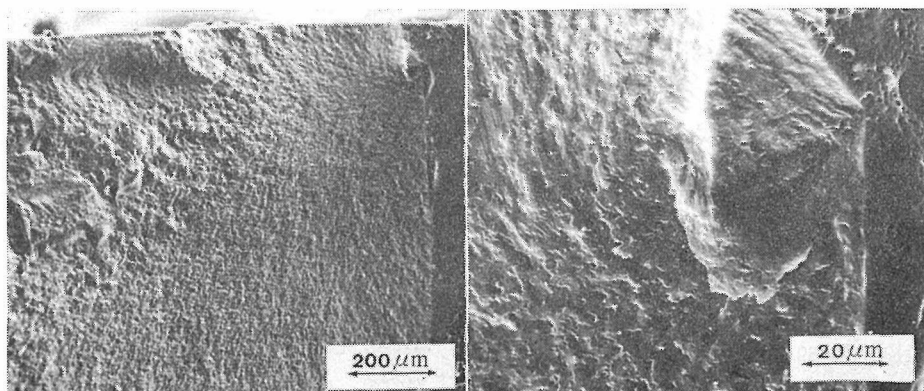


図2.4.6 酸化膜内の欠陥部分よりの破壊開始点。酸化温度1300℃、酸化時間7d

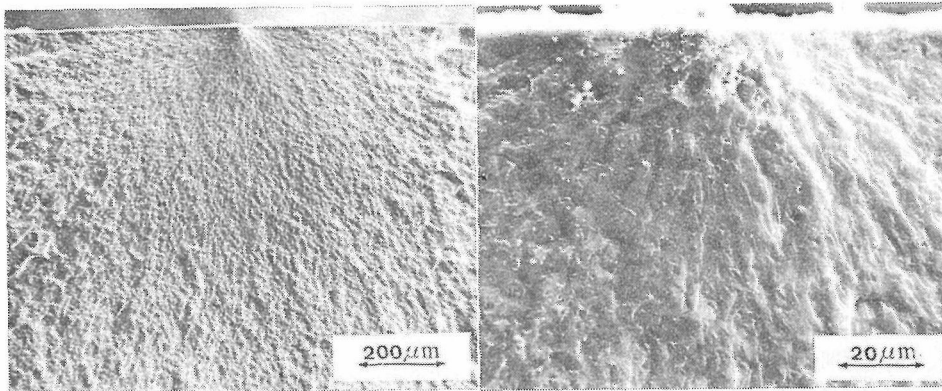


図2.4.7 酸化膜と未酸化基体との境界面欠陥部よりの破壊開始点. 酸化温度1300℃, 酸化時間3 d

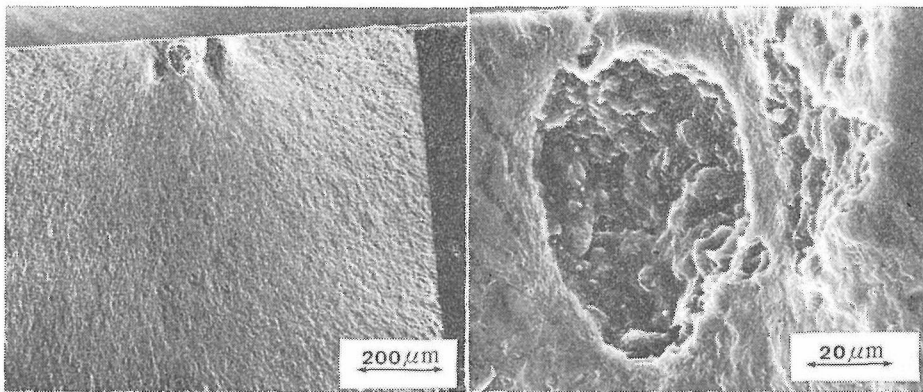


図2.4.8 未酸化基体中の欠陥部分よりの破壊開始点. 酸化温度1200℃, 酸化時間15 d

①から③迄の破壊の出発点を観察すると、欠陥の発生は基体と酸化膜の生成状態に複雑に関連している。酸化膜表面あるいは内部酸化層と基体に大きな欠陥が生成することを防ぐためには、物理的、化学的に均一であることが最も重要であると考え、酸化による強度の低下を最小限にするためには微視的にも均一な焼結体を得ることが最も重要であり、今後の酸化に残された問題であると考察する。

参 考 文 献

- 1) Y. Hasegawa, H. Tanaka, M. Tsutsumi and H. Suzuki, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **88**, 292 (1980).
- 2) Y. Hasegawa, T. Yamane, K. Hirota, M. Tsutsumi and H. Suzuki, *Yogyo-Kyokai-Shi* **89**, 46 (1981).
- 3) 長谷川安利, 広田和士, 山根典子, 三友 護, 鈴木弘茂, *窯業協会誌*, **89**, 148 (1981).
- 4) A. A. Griffith, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A221**, 163 (1920).

2.5 AlN-Al₂O₃系焼結体の熱的性質

窒化アルミニウム(AlN)は高温強度が高く、耐熱材料として有用と思われるほか、熱伝導性の高い電気絶縁体として知られており、その特性を生かした用途の開発が期待されてきた。しかしながら、AlNの優れた特性を高温構造材あるいは熱伝導性材料として利用するには、高純度、高密度の焼結体が要求されるが、実用性のある高密度な焼結体の製造技術、特性の研究も十分にはなされていない。

AlNは共有結合性の物質であり、焼結性が低く、高純度化した粉末は極めて焼結し難い¹⁾。高密度焼結体の作成にはホットプレス法ならびに各種の添加物を利用する方法が試みられている。

AlNの焼結を促進させる添加剤の一つにアルミナがある。AlNは合成過程や大気中での取扱いの際に酸素成分を吸収し易いが、この酸素成分は

AlNの焼結を著しく促進させ、また焼結体の特性に強く影響する。AlN中に1重量%以上の酸素(アルミナとして1モル%以上)を含む粉末はホットプレス法によって比較的容易に相対密度99%以上の焼結体とすることができる²⁾。添加物としてのアルミナ、あるいはAlN粒子表面に形成される酸化物層が2モル%以上の場合、焼結過程でAlNと反応して各種の酸化アルミニウムを生成するのが認められる^{3,4)}。AlN-Al₂O₃系の混合粉末をホットプレスする場合に析出する酸化アルミニウムの結晶相は、7種類が報告されている⁵⁾。これらにはスピネル形の酸化物(AlN·1.8~5Al₂O₃以下スピネルと略記)およびAlNと類似した構造をもった5種類のAlNの擬多形を含む。スピネルは1650℃以上で、ほとんど全組成範囲で生成し、1850℃以上でAlNと反応して、組成および温度条件に応じた擬多形を作る。アルミナ5~40モル%添加の広い組成範囲で、また最も低い温度域で析出がみられるのは、最も長い周期構造を持つ擬多形27Rである。アルミナ2~6モル%では2Hδ形がAlNの粒界に析出するのが認められる。27R形はスピネルと反応して時間の経過、温度の上昇、添加量に応じて次第により短周期の、酸素成分のより多い16H、21Rおよび12H構造に移行する³⁾。27R、21Rは粒状のAlNの間に板状または棒状に発達する。

ここでは上記のスピネルあるいはAlNの擬多形を含むAlNの焼結体の組成と焼結体の熱伝導率ならびに熱膨張係数について述べる。

2.5.1 AlN-Al₂O₃系焼結体の熱伝導率

AlNは熱伝導体であるが、その特性は不純物によって強く影響される。

SlackはAlNの単結晶ならびに焼結体を用いて300K以下の熱伝導率を定常流法で測定した⁵⁾。彼は試料中の酸素含有量を測定し、AlNの熱伝導率が酸素量に強く依存することを報告している。焼結体の多くは1900℃、30MPaでホットプレスしたもので、気孔率は3~38%、酸素量は放射化分析の結果では0.9~6.7重量% (すべてアルミナと仮定して0.8~6.3モル%)である。300Kにおける熱伝導率λは、酸素量の増加にしたがって急激に減少し、Slackは酸素量と1/λが直線関係にあると主張している。

本研究では、アルミナを還元・窒化して作った

酸素量1.6~7.2重量% (アルミナとして1.4~6.8モル%)のAlN粉末を8mmφの黒鉛ダイス中で温度1800~2000℃、圧力15~45MPaで1または2時間ホットプレスした試料の熱伝導率を測定した。焼結体中の酸素量は0.8~4.5重量% (アルミナとして0.7~4.1モル%)であった。熱伝導率はレーザー・フラッシュ法により比熱および熱拡散率を測定し、計算で求めた。

同一原料から出発して作った各種焼結体の室温での熱伝導率は67~29W/m·Kであった。この値はSlackの報告した単結晶の201W/m·Kにくらべ著しく低い。彼の測定した焼結体とはほぼ等しい。図2.5.1は焼結体中の酸素量と熱伝導率の関係を示す。この結果から焼結体中の酸素成分が熱

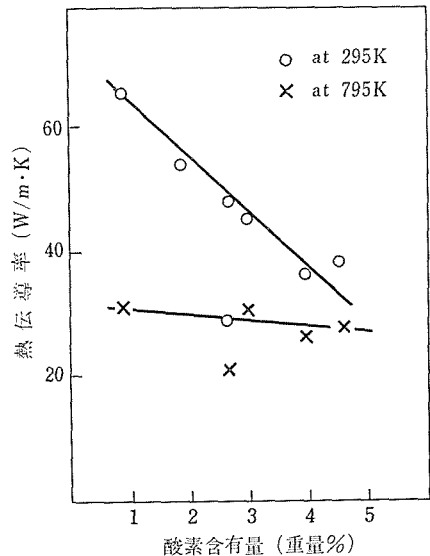


図2.5.1 AlN 焼結体中の酸素量と熱伝導率

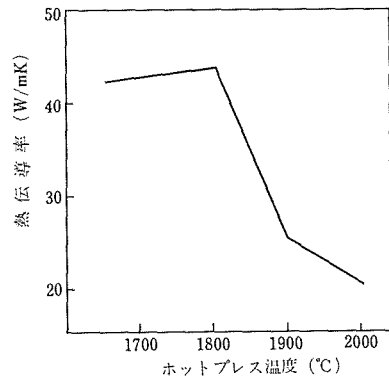


図2.5.2 AlN 焼結体の焼結温度と297Kにおける熱伝導率

伝導率に強く影響することが知られる。しかし、図中にも数点実線からずれて低い値を示すものが見られるが、これは同一粉末を使用しても、焼結温度の高い場合にみられる。図 2.5.2 には酸素成分 7.2 重量%の微細な粉末を用いて、焼結温度を変えてホットプレスした試料の熱伝導率を示す。酸素成分は焼結後、アルミナとして約 2.6 モルに減少している。1800℃、20MPa で 1 時間ホットプレスした焼結体の熱伝導率は、1900℃でのその約 2 倍である。X 線回折の結果では、前者には AlN の外に微量のスピネルが、後者には 27R 形の擬多形が認められた。AlN の熱伝導率は酸素量によって大きく影響されるが、焼結条件によっても影響される。すなわち、全酸素量が同じであっても、焼結体中での分布状態によって熱伝導率は大きく変わる。一般には高温で焼結するほど酸素の分布は拡散し、擬多形を作る条件では熱伝導率の低下は著しい。

AlN とアルミナの混合粉末をホットプレスし、それぞれ AlN の擬多形 27R および 21R およびスピ

ネルからなる焼結体の 300K における熱伝導率は、それぞれ 6.3, 5.4 および 10.9 W/m·K である⁶⁾。これは同時に測定した酸素量が少く X 線的に第 2 相の認められなかった AlN の 47~53 W/m·K およびアルミナの 36 W/m·K にくらべて著しく低い値である。

2.5.2 AlN-Al₂O₃系酸窒化物の熱膨張

AlN は 1 モル%以上のアルミナを添加することにより、ち密な焼結体とすることができる。添加したアルミナは焼結体中で各種の酸窒化物を作る。ここではこれら酸窒化アルミニウムから成る焼結体の熱膨張係数について検討した。

市販の AlN とアルミナの混合粉末約 35 g を、温度 1800~2000℃、圧力 20MPa、窒素気流中で 2 時間ホットプレスした。直径 50mm、厚さ約 5mm の焼結体はすべて相対密度 98.5% 以上である。これより長さ 12mm、径 5 mm の試料を切り出し、窒素中 10℃/min で 1000℃までの平均線膨張係数を測定した。各種の酸窒化物を含む焼結体の結果を表 2.5.1 に示す⁷⁾。なお AlN および Al₂O₃ の値

表 2.5.1 AlN-Al₂O₃ 系焼結体の熱膨張係数

組 成 (モル%AlN)	ホットプレス 温度(℃)	密 度 (g/cm ³)	結 晶 相	平均線膨張係数 25~1000℃(×10 ⁻⁶ K ⁻¹)
97.5	2000	3.25	AlN	5.61
94.9	1900	3.24	AlN	5.57
91.3	1900	3.28	AlN+擬多形	5.73
87.4	1900	3.30	AlN+擬多形	6.00
83.2	2000	3.29	擬多形 27R	5.91
33.3	1800	3.65	スピネル	7.59

はそれぞれ、 $5.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ および $8.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ である⁸⁾。全体が 27 形擬多形から成る焼結体の熱膨張係数は AlN のそれより僅かに大きく、全体がスピネルからなる場合は、AlN と Al₂O₃ との中間の大きさである。

この系の焼結体中の結晶構造は、組成によって AlN、擬多形、スピネルおよびアルミナと変化するに拘らず、その熱膨張係数は AlN に添加したアルミナ量に比例して増加することを示した。

参 考 文 献

2.6 項末尾に記す。

2.6 透光性 AlN-Al₂O₃ 系焼結体

AlN と Al₂O₃ の系には、いくつかの酸窒化アルミニウムの存在が明らかにされた³⁾。この系の酸

窒化物のうちにスピネル構造をもつもの（以下スピネルと略記）がある。このスピネルは AlN と Al₂O₃ の混合粉末をアルゴンまたは窒素中で加熱する際、1650~1850℃で起こる両者間の最初の反応によって生ずるもので、この系のほとんど全組成範囲で生成が認められる。スピネルは広い組成範囲の固溶域をもち、化学組成を一般式 $\text{AlN} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ で表わすとき、 n は 1~5 とされる^{9,10)}。今回の実験では、スピネル単一相の得られる限界は、AlN 成分の多い方で $n=1.8 \sim 2$ であった³⁾。

スピネル形の酸窒化アルミニウムはそれ自体が無色透明であり、立方晶結晶であることから、真比重焼結を計り、粒界等に不純物がないか十分に小さくなるよう高純度化することにより、透光性の焼結体とすることが期待される。AlN と Al₂O₃

の混合粉末($3\text{AlN} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$)をはじめ窒素中 1200°C で24時間の前加熱した後、 $1900 \sim 2000^\circ\text{C}$ で1時間焼結して透光性の焼結体を得た報告がある¹²⁾。ここではスピネル粉末を合成し、これをホットプレスすることにより優れて透光性の結果を得たことを述べる。

スピネル粉末の合成には主として、 α -アルミナ(平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ 、純度99.99%)に5~6重量%の黒鉛粉末($74\mu\text{m}$ 以下)を十分に混合し、窒素気流中で $1700 \sim 1800^\circ\text{C}$ に加熱する方法を用いた。この方法でX線的にスピネル単一相で、十分微細な粉末を得た。

黒鉛量はアルミニウムの酸炭化物を経て AlN を生ずるに必要な計算量より少ない。スピネル粉末の格子定数は $7.93 \sim 7.94\text{\AA}$ と小さく、窒素成分の比較的少ないスピネルと推定される⁹⁾。しかし、ホットプレス後には格子定数は増大する。粉末が第2相を含まないことは必要であるが、粉末中に AlN が認められない場合も、焼結後に AlN の擬多形の生ずることがある。合成温度が高い場合透明度の高い焼結体を得られる。粉末組成の均一化が進むことに因るとみられるが、粒成長も進行し、焼結性は低下する。

得られた粉末は、BNを塗布した黒鉛ダイス中で圧力 25MPa で1時間ホットプレスした。 1800°C 以上で理論密度に達する。

試料の透光性と粉体の合成条件ならびにホットプレスの条件との関係は必ずしも明らかでない。粉末合成過程でのスピネル中の成分変動を小さくすることは重要である。ルツボの深さ、試料の大

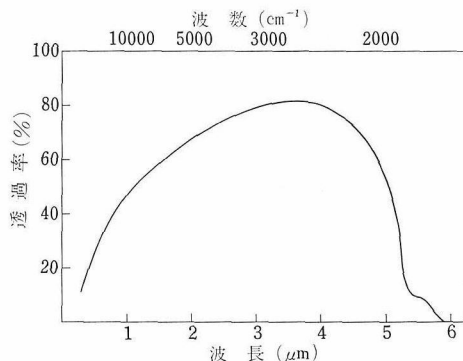


図2.6.2 酸化アルミニウムスピネルの分光透過率(厚さ2.8mm)

きさは得られる焼結体内の乱反射、透明性の劣化、乳白化に影響する。

図2.6.1, 図2.6.2に焼結体の一例およびその分光透過率を示す。この方法は、透明性に優れ、肉厚の透光性焼結体を作るに適している。

参考文献

- 1) T. Sakai and M. Iwata, J. Mater. Sci., 12, 1959 (1977).
- 2) T. Sakai, J. Am. Ceram. Soc., 61, 460 (1978).
- 3) T. Sakai, 窯業協会誌, 86, 125 (1978).
- 4) 酒井利和, 粉体および粉末冶金, 25, 272 (1978).
- 5) G. A. Slack, J. Phys. Chem. Solids, 34, 321 (1973).
- 6) 酒井利和, 栗山正明, 犬飼隆, 木島剛, 窯業協会誌, 86, 174 (1978).
- 7) T. Sakai and A. Watanabe, Am. Ceram. Soc. Bull., 59, 853 (1980).
- 8) The TPRC Data. Series, Thermophys. Properties of Matter, Vol. 13, Plenum, N.Y. (1970).
- 9) A. M. Lejus, Bull. Soc. Chim. Fr., 2123 (1962).
- 10) I. Adams, T. R. Aucoin and G. A. Wolff, J. Electrochem. Soc. 109, 1050 (1962).
- 11) G. Yamaguchi and H. Yanagida, Bull. Chem. Soc. Japan 32, 1264 (1959).
- 12) J. McCauley and N. D. Corbin, J. Am. Ceram. Soc., 62, 476 (1979).

2.7 気相反応法による Si_3N_4 粉末の合成

シリコン粉末を窒化させて作った窒化珪素粉末は、高温強度を下げるアルカリやカルシウムを含み¹⁾、通常2~3%にも及ぶシリコン酸化物が混入し、中心部には未反応シリコンが残っている場合もある。さらに窒化珪素は硬いため粉砕も大変

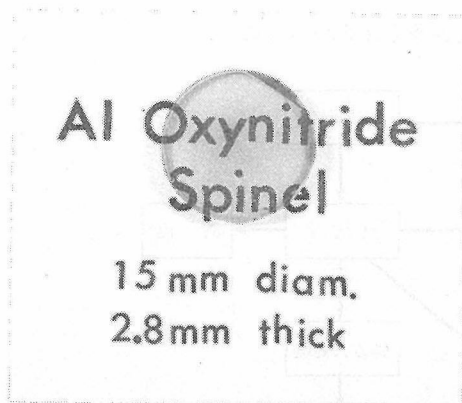


図2.6.1 透明スピネル形酸化アルミニウム焼結体

である。

四塩化珪素のアンモノリシスによる方法は、古くから Billy²⁾ や Glemser³⁾ らにより研究されてきた。この合成方法による反応生成物中には、イミドクロロ化合物が存在し 800℃ 以上で熱分解させた時にクロロナイトライド⁴⁾ になり、焼結を妨害する。

これらの欠点を補う方法として、気相反応法(CVD)による微粉末合成法は良い方法であろう。

シリコンと窒素の各元素を含む化合物の探索を行ない、その物質の入手の容易さ(工業的位置付け、資源的問題、エネルギー問題、純度など)、安全対策(爆発性、有毒性、腐蝕性など)、物理的性質、化学的性質、および反応自由エネルギーなどの熱力学的計算結果(その一部を図 2.7.1 に示す。)を検討した結果、 $\text{SiH}_4\text{-NH}_3\text{-N}_2$ (又は H_2)の反応系を選んだ。マチソン製高純度 SiH_4 を窒素ベースガスで 3% に希釈したガスをモノシランの原料とした。アンモニアガスは、精製が困難なので、高純度粉末を目的とする本実験では、99.

99%の超高純度 NH_3 を使用した。

モノシランのガス爆発を防ぐため、減圧弁は真空置換できるものを使用し、配管は内面光輝のステンレスパイプを用い、流量計はサファイアのプロートを用いたロータリーメーターを用いた。パイプの接続はスウェジロックを用いてリークのないように注意した。

加熱は高周波誘導加熱法により、石英製反応管内のサセプターを高温に加熱した。サセプターは、ピンホールなしの SiC でコートしたグラファイト及びタングステンを使用した。内熱式加熱法なので、サセプター部分だけが高温で反応管などは室温に近い温度である。未反応の排ガスは、水中シャワーにより水和反応を起させた後、放出した。図 2.7.2 は、本合成実験に使用した気相反応法のシステムを示すブロック図である。反応の全圧は 1 気圧である。気相反応法により核生成が、サセプター近傍の気相中で起こり、対流により低温の石英ベルジャ壁に沈積する。図 2.7.3 a) は煙の発生の様子を示し、図 2.7.3 b) でその様子を模式的に示す。

合成実験の結果

粉末の析出速度の温度依存性を調べた結果を図 2.7.4 に示す。シラン、アンモニア流量は固定し、窒素キャリアガスの流量を変化させると、1100~1400℃ の温度範囲内では、いずれも増加している。反応温度が上ると反応速度が速くなるからであろう。窒素流量が 1.5ℓ/min の場合には、1450℃ になると、かえって粉末析出速度が減少する。これは気相からの核生成による粉末の生成よりもサセプター部分に成長する窒化珪素フィルムの量が多くなるからである。

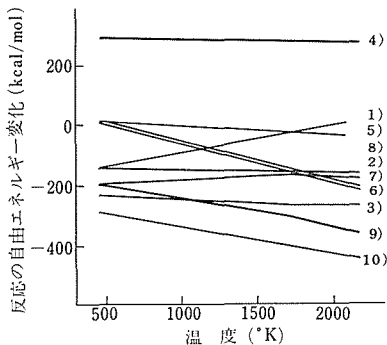


図2.7.1 窒化けい素を生成する化学反応の自由エネルギー変化の計算

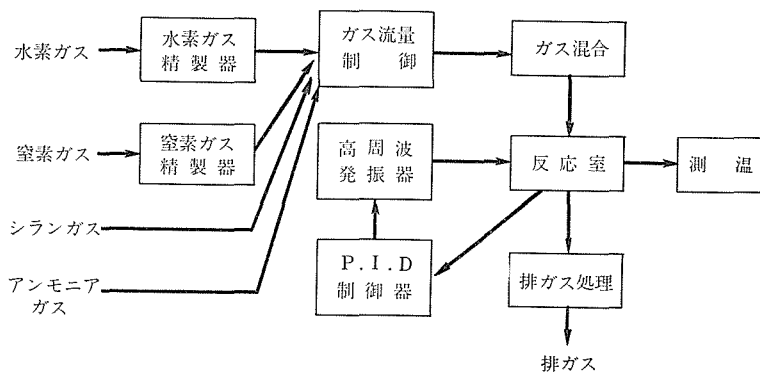


図2.7.2 $\text{SiH}_4\text{-NH}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ 系の気相反応粉末製造装置のブロック図

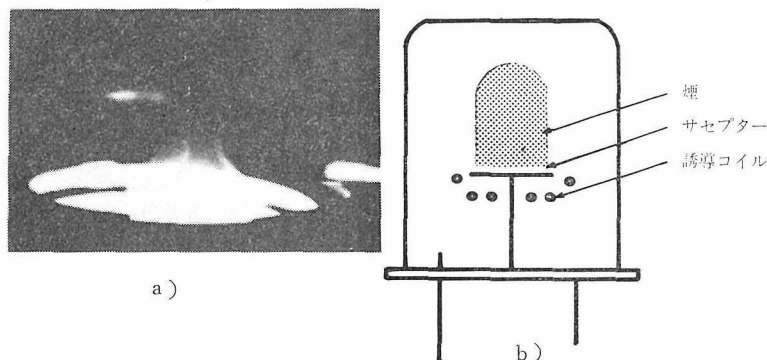


図2.7.3 気相中の煙から微粒子が生成する様子

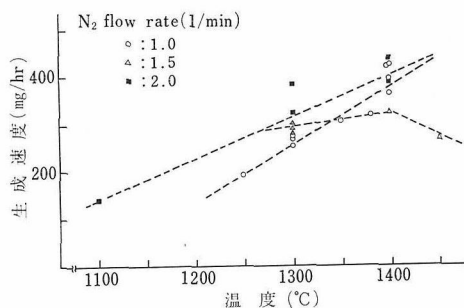


図2.7.4 粉末生成速度に及ぼす温度の効果

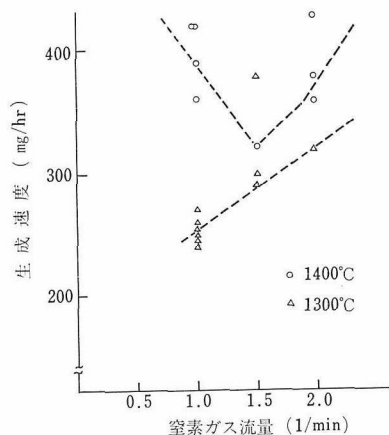


図2.7.5 粉末生成速度に及ぼす窒素ガス流量の影響

図2.7.5はキャリアガスとしての窒素の流量を変化させた時の粉末析出速度を調べた結果を示している。1300℃の場合は、窒素ガス流量の増加と共に粉末析出速度は大きくなる。窒素の流量が増すことは、反応炉内でのガスの流速を速くする効果と、反応ガス中の窒素分圧を高める効果があると考えられる。

粉末析出速度に及ぼすキャリアガスの組成と

流量を変化させた結果を図2.7.6に示す。(A)はキャリアガスとして混ぜた場合であり、(A)(B)共にキャリアガスとしての流量は同じであるが、反応ガス中の窒素分圧、水素分圧が異っている。つまり水素分圧が高くなる方が、気相反応速度が大きくなるからだと考えられる。(B)と(C)を比べるとキャリアガスの流量が異っている。即ち流量を増やした方が、ガスの流速が速くなり、攪拌が充分に行なわれ、析出速度が大きくなるものと考えられる。

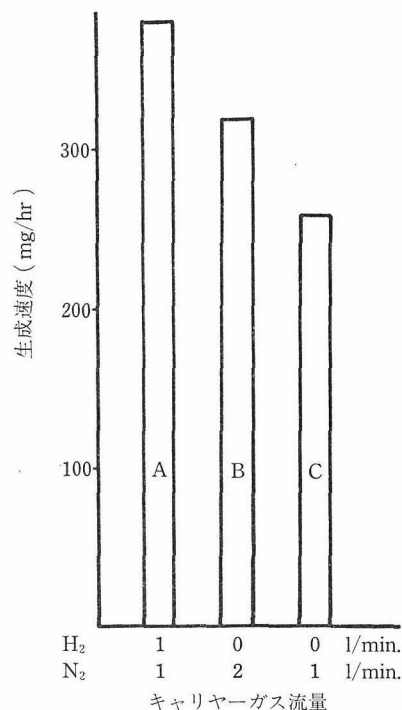


図2.7.6 キャリヤーガスの種類と流量が粉末生成速度に及ぼす影響

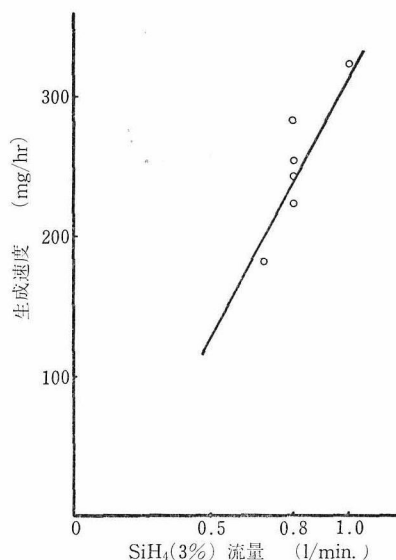


図2.7.7 粉末生成速度に及ぼす原料ガス
(モノシラン)の流量の効果

原料のシランの流量が粉末の析出速度に及ぼす影響を示したのが図2.7.7である。SiH₄の流量が増すに従って析出速度は大きくなっている。全体の流量からみてシランの流量変化は小さいので、ガスの流速は大きく変化していないと考えられる。即ち、シランの流量増加は、反応ガス組成におけるシランの量が増加することになり、気相反応の速度が増大するためであろうと考えられる。

粉末の特性付け

生成した粉末は、真っ白い色をした、嵩高い微粉末である。図2.7.8に、その透過電子顕微鏡像の1例を示すように、粒子半径は約250Åの球形をして粒度分布のパラツキは狭い。

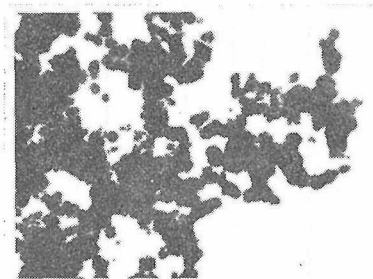


図2.7.8 微粉末の透過電子顕微鏡像

気相反応の温度が1450℃以下の低温材で合成すると粉末は非晶質であるが、それ以上の高温で合成すると、 α -Si₃N₄の結晶性粉末ができる。

低温域で合成した非晶質粉末の赤外吸収曲線を

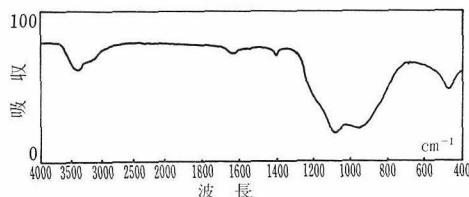


図2.7.9 非晶質粉末の赤外吸収チャート

図2.7.9に示す。H₂Oと思われる3500cm⁻¹の吸収はパラフィン法では認められなかったもので、KBr混合中に入った水分だと思われる。3300 cm⁻¹に-NH-伸縮振動が弱く現われ、これに相当するN-H bending は1200cm⁻¹域の吸収として現われている。1600cm⁻¹はKBr中の水であり、1400 cm⁻¹は吸着したNH₃⁺であろう。1000cm⁻¹の吸収はSi-O-Si 逆対称伸縮振動であろう。950cm⁻¹の吸収は、Si-N 逆対称伸縮振動により、500cm⁻¹の吸収はSi-N(又はSi-O)の対称伸縮振動によるものと同定した。Cl及びそれと関係したと思われる吸収バンドは見当らない。よってこの粉末に認められる結合は、Si-N, N-H, Si-Oであり、表面にNH₄⁺が吸着しているものと考えられる。

化学組成を分析した結果を表2.7.1に示す。分析は空気中で行なったため、活性微粒子表面に吸着した酸素が多かった。

表2.7.1 非晶質微粉末の化学分析結果

Si=51.0	wt%	{ H/N=±2.2モル% O/N=±1.6モル%
N=31.7	wt%	
H= 2.7	wt%	
O=15.5	wt%	
計 100.9	wt%	

Cl : 質量分析法, 赤外線吸収法で共に検出されず

O, H : 質量分析法

Si : 脱水不溶化重量法

N : 改良ケルダール法

参考文献

- 1) R.Kosowsky, "Ceramics for High-Performance Applications" p. 374. ed by J. J. Burke et al, Book Hill Publishing Company, Chestnut, Massachusetts (1974).
- 2) M. Billy, Ann Chim(Paris) 4, [13] 795 (1959).
- 3) Von O. Glemser and P. Nauman, Z. anorg. allgem. Chem. 298, 134 (1959).
- 4) M. Billy et al, J. Amer. Ceram. Soc. 58 [5-6] 254 (1975).

3. Si-Y-Al-O-N 系に関する研究

ここには、高強度焼結体が得られているイットリウムを含む系に関する研究結果をとりまとめた。アルミニウムを含み比較的酸素に富んだ領域の相関係は複雑で、まだよく理解するに到っていない。この系ないし類似の系で得られる α -サイアロンの合成、強度等に関する研究結果もここにとりまとめた。この α -形固溶体の熱衝撃抵抗は優れていたが、1000℃以上の温度域で高温強度に低下が認められた。

3.1 Si_3N_4 - Al_2O_3 - Y_2O_3 - SiO_2 系の相関係

Si_3N_4 焼結体は強度が大きいことが特徴である。中でも Y_2O_3 を添加して焼結した Si_3N_4 で優れた強度特性が得られている。 Y_2O_3 を含む粒界相の特性がよいことが主な理由である。A. Tsuge ら¹⁾によって見出された Si_3N_4 焼結体は常温で強度が1200MN/m^{3/2}に達する。これは Y_2O_3 の外に Al_2O_3 を加えホットプレスしたもので、粒界相の結晶化処理をしている。

強度の低い反応焼結体を除けば、一般に Si_3N_4 の焼結には酸化物助剤が必要である。また Si_3N_4 原料粉には SiO_2 の随伴が避けられない。これらの酸化物は粒界に第2相として残留し、強度等に直接影響を与えている。上記の例ではその粒界は Si_3N_4 - SiO_2 - Y_2O_3 - Al_2O_3 の系になるであろう。ここではこの系に関して、1700℃の熱処理と1400℃でアニールした後に現われる相を検討したもので、実際の焼結体の粒界に出現する酸窒化物の相を推定することを目的としたものである。

実験は任意の組成に調製した粉末を黒鉛中で1700~1740℃に加熱し、 N_2 雰囲気下で1400℃5時間アニールした。このとき現われる相をX線回折により同定した。

検討した系は図3.1.1の太線(a)(b)で示した2種で、図は $(\text{SiO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3)-(\text{Si}_3\text{N}_4-\text{Y}_2\text{N}-\text{AlN})$ の三角柱で表わした。(a),(b)各々は

- (a) $\text{Si}_3\text{N}_4(60\text{mol}\%)-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
- (b) $\text{Si}_2\text{ON}_2-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$

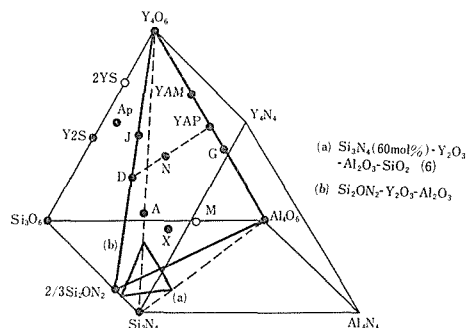


図3.1.1 Si-Y-Al-O-N系に出現する相

表3.1.1 Si-Y-Al-O-N系に出現した相

略号	組成
A	$\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$
AP	$10\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$
D	YSiO_2N
G	$3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$
J	$4\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$
Jss	J-YAM 固溶体
N	$\text{Y}_3\text{AlSi}_2\text{O}_7\text{N}_2$
Nss	D-N 固溶体
SN	Si_3N_4
YAM	$2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
Y2S	$\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
X	X-相

である。図中のA, AP, D等の略号は実際に出現した化合物であり、その組成²⁾を表3.1.1にまとめて記した。

$\text{Si}_3\text{N}_4(60\text{mol}\%)-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系であるが、実験した組成と図3.1.2の左図に、各試料に現われる相を表3-1-2に示した。表3-1-2から推定される相関係は図3-1-2の右図である。1700℃で処理した試料については、 Y_2O_3 に富んだ領域でA相、 Y_2O_3 - SiO_2 に富んだ領域でAP相、中央部でJ相、 SiO_2 が富む領域で $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ が多く出現した。A相は1400℃でN相とGまたはAP相に分離した。 Al_2O_3 の少ない域ではこのようにはならな

表3.1.2 同定された相

試料 No.	出 現 相		付 記
	1700℃より急冷	1400℃アニール	
1	β SN, A, Glass	β SN, A, G, N	A dec.
2	β SN, A, Glass	β SN, A, G, N	A dec.
3	β SN, A, Ap, N	β SN, A, Ap, N	
4	β SN, A	β SN, A, G, N	A dec.
5	$\beta\alpha$ SN, A, Glass	$\beta\alpha$ SN, A, G, N	A dec.
6	β SN, A, Ap	β SN, A, Ap	
7	$\beta\alpha$ SN, A, Glass	$\beta\alpha$ SN, A, G, N	A dec.
8	β SN, A, Glass	β SN, A, Ap, N	A dec.
9	β SN, A, Glass	β SN, A, G, N	A dec.
10	β SN, A, Ap, N	β SN, A, Ap, N	
11	$\beta\alpha$ SN, A, G, Glass	$\beta\alpha$ SN, A, G, N	
12	β SN, A, Ap, Glass	β SN, A, Ap, N	{ A dec Ap inc.
13	β SN, Ap, A, N	β SN, Ap, A, N	
14	$\beta\alpha$ SN, A, J, Glass	$\beta\alpha$ SN, G, A, N	
15	β SN, A, J, Glass	β SN, A, Ap, N	J dec.
16	β SN, J, Glass	β SN, G, N	J dec.
17	β SN, J, Glass	$\beta\alpha$ SN, Ap, G, N	J dec.
18	β SN, Ap, Glass	β SN, Ap	
19	β SN, J, Glass	β SN, Ap, G, N	J dec.
20	β SN, Glass	$\beta\alpha$ SN, G, Ap, N	
21	β SN, Glass	$\beta\alpha$ SN, G, Ap, N	
22	β SN, Glass	β SN, δ Y·2S, Ap	
23	β SN, Glass	β SN, Ap, δ Y·2S, G	
24	β SN, Glass	β SN, G, Ap, δ Y·2S	
25	$\beta\beta'$ SN, Glass	$\beta\beta'$ SN, G, N	
26	$\beta\beta'$ SN, Glass	$\beta\beta'$ SN, G, δ Y·2S	
27	β SN, Ox, Glass	β SN, $\beta\delta$ Y·2S, Ox	
28	$\beta\beta'$ SN, Glass	$\beta\beta'$ SN, G	
29	β SN, Glass	β SN, δ Y·2S	
30	β SN, Glass	β SN, X, G, δ Y·2S	
31	$\beta\beta'$ SN, Glass	$\beta\beta'$ SN, G	
32	$\beta\beta'\alpha$ SN, Glass	$\beta\beta'\alpha$ SN, X, δ Y·2S	
33	β SN, Ox, Glass	β SN, Ox, δ Y·2S, X	Ox inc.

注) α , β SN; α , β -Si₃N₄ β ; サイアロン, Ox; Si₂N₂O

dec; アニール中に減少

inc; アニール中に増大

試料No. は図3. 1. 2左図に対応する。

い. Y·2S は Al₂O₃ を固溶すると思われた. N相
はここで見いだされた化合物であり, 後に述べる
がD相と固溶関係にある. Nの組成と格子定数は

表3.1.3 同定された相

試料 No.	出 現 相		付 記
	1740℃より急冷	1400℃でアニール	
1	Y ₂ O ₃ , J _{ss}	Y ₂ O ₃ , J _{ss}	
2	J _{ss}	J _{ss}	
3	J _{ss}	J _{ss}	
4	J _{ss}	J _{ss}	
5	YAM, tr G	YAM, tr G, tr N	
6	J, Ap	J, A, Ap	
7	J, tr A	J, tr N, tr Ap	
8	J _{ss}	J _{ss} , N, tr G	
9	YAM, G	YAM, G, N	
10	YAM, tr G	YAM, tr G, tr N	
11	J, N _{ss} , tr Ap	J, N _{ss} , tr Ap	
12	J, A	J, N, tr A	
13	YAM, glass	YAM, N, G	
14	YAM, glass	YAM, N, G	
15	N _{ss} , J, Ap	N _{ss} , J, Ap	
16	J, A	N _{ss} , J, A, Ap	A dec
17	J, glass	N, J, G	J dec YAM N inc, G inc YAM dec
18	YAM, glass	N, YAM, G	
19	YAM, glass	YAM, N, G	YAM dec
20	YAM, G, glass	YAM, N, G	
21	YAM, G, glass	G, YAM, N	
22	YAM, G, glass	G, YAM, N	
23	G, YAM, glass	G, YAM, N	
24	G, tr YAM	G, tr YAM	
25	J, glass	N, J, G, Y ₂ S	
26	J, A, N, tr Ap	N, Ap, A, tr J, tr β -, α -SN	A dec
27	J, glass	G, N, J, Ap, tr β -SN	
28	J, glass	N, G, Y ₂ S, β -SN	
29	J, SN	N, Ap, Y ₂ S, G, tr β -SN	
30	J, G, A, tr N	G, J, N, Ap, tr A	
31	Ap, glass	G, Ap, β -SN, tr N	
32	Ap, glass	β -SN, Ap, A, tr G, tr Y ₂ S	
33	β -, α -SN, glass	G, Ox, β -SN	
34	β -SN, glass	G, β -SN, Y ₂ S	
35	β -, α -SN, glass	G, Y ₂ S, β -, α -SN	
36	β' -SN, glass	β -SN, G, Al ₂ O ₃	
37	G, Al ₂ O ₃ , glass	G, Al ₂ O ₃ , Ox	
38	β' -, α -SN, X	β' -, α -SN, Ox, X	X inc
39	β' -SN, X	SN, X, Ox	X inc
40	β' -SN, X	X, SN, Al ₂ O ₃ tr G	X inc
41	X, Al ₂ O ₃ , β' -SN	Al ₂ O ₃ , G, β' -SN, tr Ox	Al ₂ O ₃ inc

試料No. は図3. 1. 3に対応する。

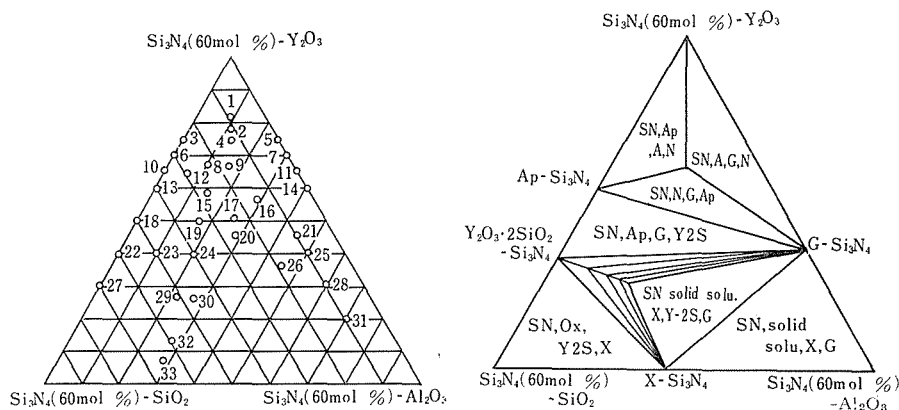


図3. 1. 2 検討した組成点(左), および1400℃で存在する相(右)

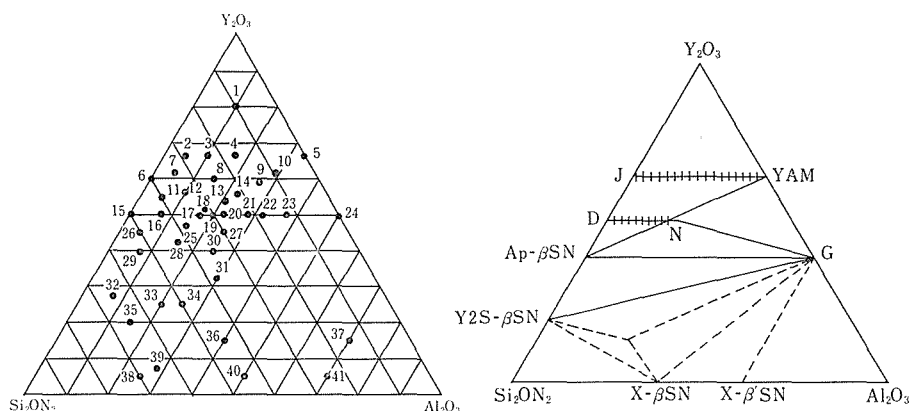
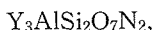


図3. 1. 3 検討した組成点(左)および1400℃で出現する相(右)



疑六方晶, $a_0 = 4.048 \text{ \AA}$, $c_0 = 9.150 \text{ \AA}$

であった.

次に, Si_2ON_2 - Y_2O_3 - Al_2O_3 系であるが, 検討した組成と結果を図3. 1. 3, 表3. 1. 3に示した. J_{ss} とYAMは初期に晶出しやすい. J_{ss} は1400℃のアニールで減少しN(N_{ss})およびG相が発達した. 図3. 1. 3に示した結果は先の結果(図3. 1. 2)と矛盾していない. すなわち, N組成近傍で現れる相は, N, N_{ss} , J, J_{ss} , YAM, G, Ap, Y2S および β -SN であり, G-N-YAM, N-G-Ap- β SN, G-Ap- β SN-Y2Sが1400℃で安定に存在する.

N相近傍の試料から, N相とD相間に固溶関係があると考えられる. 両者の成分は各々 Y_3AlSi_2

O_7N_2 , YSi_2O_7N であるから, 前者は後者の Si-Al, O-N の置換によって得られる. これは J 相と YAM 相の固溶関係²⁾と同じである. N相は1400℃での固溶限界であろう. なお, N組成を1450℃以上でアニールすると, N相は消失し, A, J_{ss} 相が現われた. N相は1400℃以下で安定である.

以上のように, Si-Y-Al-O-N 系には多種の化合物が存在し, その相関係も単純でない. 特に, A, J や N 相が温度, 組成によって変化しやすいことは注意しなければならない. なぜなら, A 相などは実際の焼結体にしばしば現われる¹⁾ものであり, その消長は焼結体の性質に影響を与えられと思われるからである. 現象をとらえやすくする為

に典型的な2つの系のみをとり扱ったが、その結果は実際の焼結体内の現象と極端に異なることはないであろう。Y₂O₃とAl₂O₃を加えたSi₃N₄の焼結はこの様な点を考慮して検討されるべきである。

参 考 文 献

- 1) A. Tsuge, K. Kudo, K. Komatsu, J. Am. Ceram. Soc., 58, 323-26 (1975).
- 2) K. H. Jack, J. Mater. Sci., 11, 1135-58 (1975).

3.2 α-サイアロンの合成とその安定性

α-サイアロンはα-Si₃N₄構造に他の元素が固溶したものである。低温での合成¹⁾やLi₂Oを含む系²⁾においてα-サイアロンが得られることは知られていた。しかし、単相の物質としては得られなかったため、その組成や固溶位置は知られていなかった。我々もSi₃N₄をAl₂O₃-Y₂O₃系の焼結助剤でガス圧焼結する研究においてα-サイアロンが生成することを確認した³⁾。その後 Hampshire 等⁴⁾は、Li, Mg, Ca, Yがα-Si₃N₄の格子間に固溶することによりα-サイアロンが生成すると推定した。Grand 等⁵⁾はYを固溶したα-サイアロンの組成を分析し、一般式 Y_x(Si, Al)₁₂(O, N)₁₆であることを示した。

3.2.1 α-サイアロンの合成

Si₃N₄の構造を図3.2.1に示した。ABAB…と重なるとβ-Si₃N₄構造であり、ABCD…と重なる

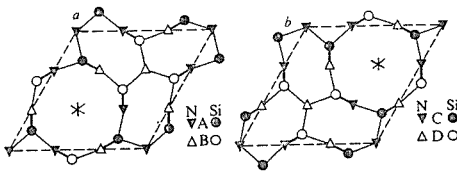
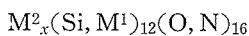


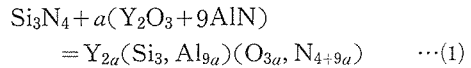
図3.2.1 Si₃N₄構造の基本単位

とα-Si₃N₄構造となる。結晶モデル中の*印で示した格子間位置にLi, Mg, Ca, Y, およびLa, Ce以外のランタニド金属が固溶することによりα-Si₃N₄構造が安定化される。一般式は、

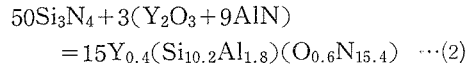


と書ける。図で見ると金属が固溶できる位置は単位胞当たり2個なので $0 < x \leq 2$ である。格子間に固溶すると電気的中性を保つため、Si位置には価数の低い金属が置換型固溶する必要がある。

る。置換型固溶する金属をAlとすると、α-サイアロンの反応式は3価のYを例として示すと、



ただし、 $0 < a \leq 1$ 。x=0.4とすると、



上の式からα-サイアロンはβ-サイアロンに比べ酸素の含有率が少なく、窒素の含有率が高い物質であることがわかる。

x=0.4に相当する原料粉末を1750℃に1時間ホットプレスし、得られた焼結体のEPMAによる分析値を実測値と比較して表3.2.1に示す⁶⁾。よい一致を示していると言える。x=0.4と0.6のα-サイアロンの格子定数、計算密度と実測密度をα-Si₃N₄と比較して表3.2.2に示した。密度の実測値は粉末でなく焼結体を用いた。

表3.2.1 x=0.4のα-サイアロンの組成の計算値と実測値

	Y	Si	Al	O	N
計算値	0.41	10.2	1.8	0.6	15.4
実測値	0.45	9.5	2.5	1.0	14.9

表3.2.2 α-サイアロンの格子定数と密度

化 学 式	格子定数(Å)		密度(g/cm ³)	
	a	c	計算値	実測値
α-Si ₃ N ₄	7.752	5.621	3.19	
Y _{0.4} (Si _{10.2} Al _{1.8})(O _{0.6} N _{15.4})	7.806	5.685	3.25	3.25
Y _{0.6} (Si _{9.3} Al _{2.7})(O _{0.9} N _{15.1})	7.822	5.699	3.35	3.37

金属元素はSiの位置に置換型固溶するものと、格子間に侵入型固溶するもの、固溶しないものに別けることができる。Si位置に固溶するものはB, Be, Al, 等であり、電気陰性度は1.5~2.0である。表3.2.3に示すように、それらの金属の酸素および窒素との結合の部分的イオン性はそれぞれ43~63, 22~43%である。基本的に共有性の強い結合であると言える。これに対し侵入型固溶するものは電気陰性度が1.0~1.2であり、結合はイオン性の強いものである。従って固溶した金属はイオンとして存在すると考えてよいが、格子間の空間が大きいのでLiのように小さいものから、ランタニド金属のような大きなものまで固溶でき

表3.2.3 サイアロンに固溶する金属の
電気陰性度と化学結合性

物質	電気陰性度	結合	イオン性(%)
Si_3N_4	Si 1.8	Si-N	27
β -サイアロン	B 2.0		
	Be 1.5	M-O	43-63
	Al 1.5	M-N	22-43
	Ga 1.6		
α -サイアロン	Li 1.0		
	Mg 1.2	M-O	73-79
	Ca 1.0	M-N	55-63
	Y 1.2		
	Ln* 1.1-1.2		

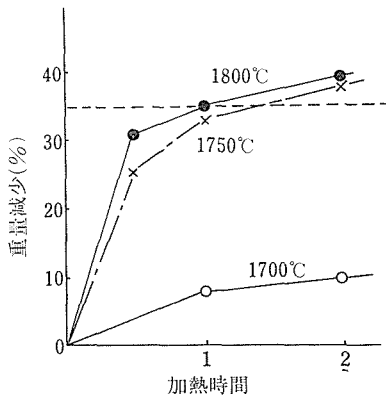
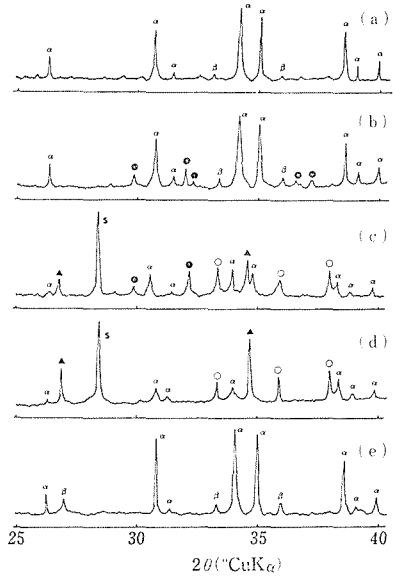
*Ln; La, Ce 以外のランタニド金属

る特徴がある。

3.2.2 α -サイアロンの安定性

Si_3N_4 , AlN と金属酸化物を原料として α -サイアロンを焼結する場合、雰囲気が大きな影響を及ぼす。焼結反応中気体が生成し、飛散すると組成が変化する。熱分解は焼結反応を妨害するので、 α -サイアロンの高温での熱分解挙動を検討した⁷⁾。

α -サイアロンの粉末としてはホットプレスで得た $\text{Y}_{0.6}(\text{Si}_{9.3}\text{Al}_{2.7})(\text{O}_{0.9}\text{N}_{15.1})$ の組成の焼結体を粉砕して用いた。粉末を1700, 1750, 1800℃で1気圧の窒素気流中で所定時間保った後の重量減少は図3.2.2である。1700℃では重量減少は大きくないが、1750℃以上では1時間の加熱で30%以上になる。従って α -サイアロンを常圧焼結する場合、1700℃以下が望ましい。

図3.2.2 α -サイアロンの熱分解による
重量減少図3.2.3 α -サイアロンの1時間加熱後の
粉末X線図形

(a)原料, (b)~(d), 1気圧の窒素中でそれぞれ1700, 1750, 1800℃, (e)10気圧の窒素中1800℃

(α : α -サイアロン, β : β - Si_3N_4 , S: Si, \bullet : $\text{Y}_2\text{Si}(\text{Si}_2\text{O}_3\text{N}_4)$, \blacktriangle : YSi_2 , \circ : AlN)

表3.2.4 1時間加熱後の重量減少と結晶組成

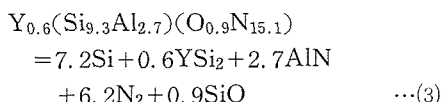
気圧 (atm)	温度 (°C)	重量減少 (%)	結晶組成
1	1700	8.7	α -sialon \gg $\text{Y}_2\text{Si}(\text{Si}_2\text{O}_3\text{N}_4)$ \sim β - Si_3N_4
	1750	33.6	$\text{Si} \gg \text{YSi}_2 \sim \text{AlN} \sim \alpha$ -sialon $\sim \text{Y}_2\text{Si}(\text{Si}_2\text{O}_3\text{N}_4)$
	1800	35.0	$\text{Si} > \text{YSi}_2 > \text{AlN} > \alpha$ -sialon
10	1800	1.1	α -sialon \gg β - Si_3N_4
30	1900	2.0	α -sialon \gg β - Si_3N_4

出発原料および1700, 1750, 1800℃で窒素気流中1時間保った後の粉末X線図形および結果をそれぞれ図3.2.3と表3.2.4に示す。

原料は α -サイアロンに少量の β - Si_3N_4 が未反応物として残ったものである。1700℃に1時間加熱すると重量減少は8.7%であった。X線回折図形は原料と似ているが $\text{Y}_2\text{Si}(\text{Si}_2\text{O}_3\text{N}_4) = \text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ の生成が見られる。この相は窒化けい素を Y_2O_3 で焼結する時、粒界に形成される物質である。柘植等⁸⁾は Y_2O_3 - Al_2O_3 の添加で焼結した窒化けい素は SiO の蒸発を伴う処理によりガラス

相からの $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ の結晶化により、高温強度が改善されると報告している。1700℃における α -サイアロンの反応も SiO の蒸発をとまなうガラスからの $\text{Y}_2\text{Si}(\text{Si}_2\text{O}_3\text{N}_4)$ の結晶化と考えられる。

1750, 1800℃における反応は重量減少が33%以上であり、1700℃とは本質的に異なる。生成物として Si と YSi_2 が観察される。熱分解反応は、



と推定される。熱分解による気相生成物は N_2 と SiO であり、 N_2 が主成分である。(3)式から計算される重量減少は34.8%であり、図3.2.2の点線で示した。実測された重量減少が計算値以上である場合があるが、これは溶融 Si からの Si の蒸発も寄与するためと考えられる。

焼結中に熱分解が起こると高密度焼結体を得ることができない。窒化けい素 (Si_3N_4) の焼結では気相生成物として N_2 が生成するので、高窒素圧下での焼結が有効である⁹⁾。 β -サイアロンでは SiO と N_2 が生成するが、 SiO が主成分なので、焼結中十分な SiO 分圧が存在する条件を維持する必要がある¹⁰⁾。

α -サイアロンの場合、(3)式に示すように SiO と N_2 が生成するが、 $\text{N}_2/\text{SiO} \approx 7$ と窒素が主である。このため適当な組成、温度で常圧焼結も可能である⁶⁾。式から予想される通り、高圧窒素下では α -サイアロンが安定な事は図3.2.3および表3.2.4からも明らかである。1800℃では10気圧、1900℃では30気圧の窒素中で加熱すると重量減少は2%以下で、X線的にも構造変化を示さない。このことは α -サイアロンは熱分解を抑制できれば高温で安定で β -サイアロンに相転移しないことを示す。

参 考 文 献

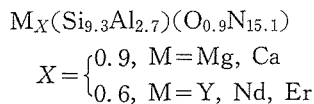
- 1) H. Masaki, Y. Oyama and O. Kamigaito, Jap. J. Appl. phys, 14, 301 (1975).
- 2) K. H. Jack, J. Mater. Sci, 11, 1135 (1976).
- 3) M. Mitomo, 窯業協会誌, 85, 50 (1977).
- 4) S. Hampshire, H. K. Park, D. P. Thompson and K. H. Jack, Nature 274, 880 (1978).
- 5) G. Grand, J. Demit, J. Ruste and J. P. Torre, J. Mater. Sci. 14, 1749 (1979).

- 6) M. Mitomo, H. Tanaka, K. Muramatsu, N. Ii and Y. Fujii, ibid, 15, 2661 (1980).
- 7) M. Mitomo and O. Fukunaga, 窯業協会誌, 89, 631 (1981).
- 8) A. Tsuge and K. Nishida Am. Ceram. Soc. Bull, 57, 423 (1978).
- 9) M. Mitomo, M. Tsutsumi, E. Bannai and T. Tanaka, Am. Ceram. Soc. Bull, 55, 313 (1976).
- 10) M. Mitomo, N. Kuramoto and Y. Inomata, J. Mater. Sci, 14, 2309 (1979).

3.3 α -サイアロン焼結体の強度

まず α -サイアロンの常温強度と K_{IC} について述べ、次に熱衝撃性にふれる。前節で述べた様に α -サイアロンは α - Si_3N_4 構造に Al と O が置換固溶し、金属 M が格子間に侵入固溶したものである。金属 M は Mg , Ca , Y 等で電気陰性度がほぼ1.5~2.0のものである。本節は M を数種類選んで、 α -サイアロンを作製し、強度と破壊靱性値を求め、その評価を行なったものである。

金属 M は、 Mg , Ca , Y , Nd および Er を選んだ。その酸化物(Ca の場合は CaCO_3)と AlN , Si_3N_4 を組成が、



となるよう調合し、ホットプレスにより α -サイアロンを焼結させた。焼結温度と圧力は各々1750℃, 20MPaである。強度測定は約 $3 \times 4 \times 40\text{mm}$ の棒状試片でおこない、支点間30mmの3点曲げ法によった。破壊靱性値、 K_{IC} の測定はスプー圧子によって切り欠きを導入した試片の3点曲げ方法¹⁾によった。試料の組成、密度、平均粒径を

表3.3.1 ホットプレス α -サイアロン

試料No.	M	X	密 度		粒 径 (μm)
			見掛	理 論	
Mg- α	Mg	0.9	3.21	3.255*	2.1 \pm 0.6
Ca- α	Ca	0.9	3.17	3.258	0.8 \pm 0.2
Y- α	Y	0.6	3.35	3.372	1.3 \pm 0.3
Nd- α	Nd	0.6	3.49	3.569*	1.2 \pm 0.2
Er- α	Er	0.6	3.58	3.636	1.4 \pm 0.2

組成; $\text{M}_X(\text{Si}_{9.3}\text{Al}_{2.7})(\text{O}_{0.9}\text{N}_{15.1})$

) 理論密度はX線回折によるが、)印は未反応 Si_3N_4 のピークが認められた。

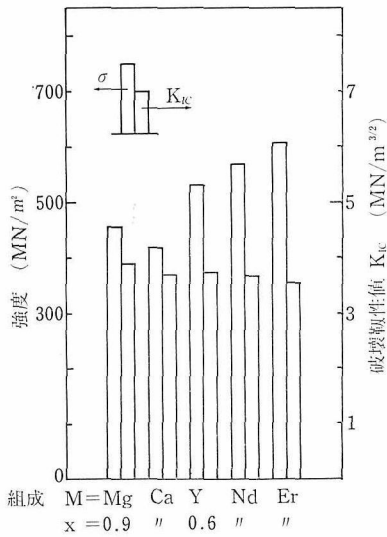


図3.3.1 α-サイアロンの強度と破壊靱性値(K_{IC})

表3.3.1に強度と K_{IC} を図3.3.1に示した。ここで、表3.3.1に従い、試料をMg-α, Ca-α等で表すことにする。

α-サイアロンの強度は約420~605MN/m²であり、 K_{IC} は3.5~3.9MN/m^{3/2}と測定された。一般に、原子量の大きいMを固溶させたα-サイ

アロンほど強度が大きくなる傾向があった。しかし、強度の大きいサイアロンは K_{IC} が小さく、脆性を増すことが認められる。

α-サイアロンの組織は概して棒状の粒子が多く、等方的な粒から成るβ-サイアロンの組織と若干異なった。図3.3.2に試料Ca-αとEr-αの組織を示した。左側は室温の破面で右側はフッ硝酸でエッチング処理した表面である。Ca-αよりEr-α(Mの原子量が大きい試料)で粒径が大きい傾向があった。フッ硝酸でエッチングすると、試料の一部が選択的に浸食され、試料に一部不均質な部分があることを示唆している。このことは試料Ca-αで著しく、また、強度もCa-αで小さく測定された。

強度試験した試片の破面観察によると、多くの場合、破壊の原点は成長した粒子であることが見いだされた。図3.3.3にその典型的な例を示した。試料はEr-αであるが、試片の表面付近の成長粒子から破断したことが理解される。測定した強度と K_{IC} から計算される欠陥の大きさは約30~60μmであり、図で示された原点の大きさとほぼ一致する。

次に、上記のような粒子の成長を抑えるために、酸化物(すなわちM)の含有量が少ないα-サ

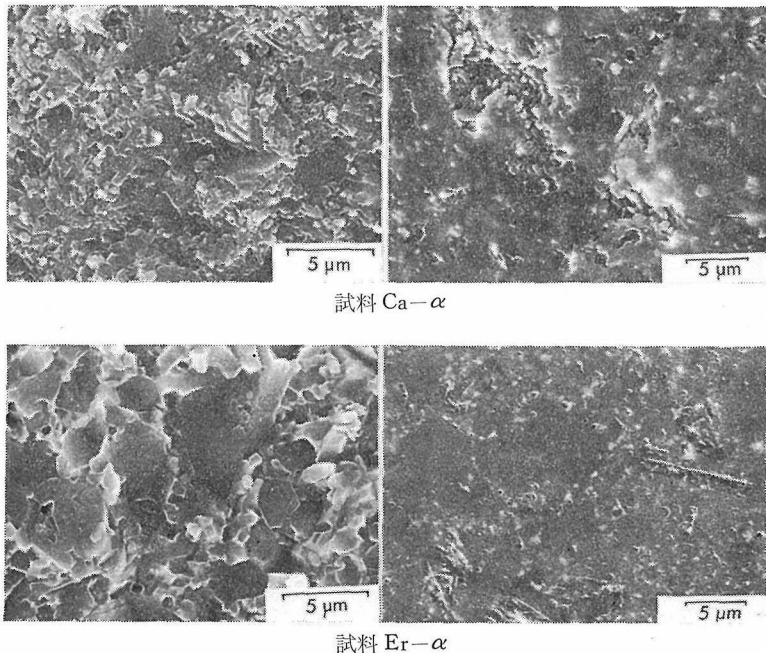


図3.3.2 α-サイアロンの組織

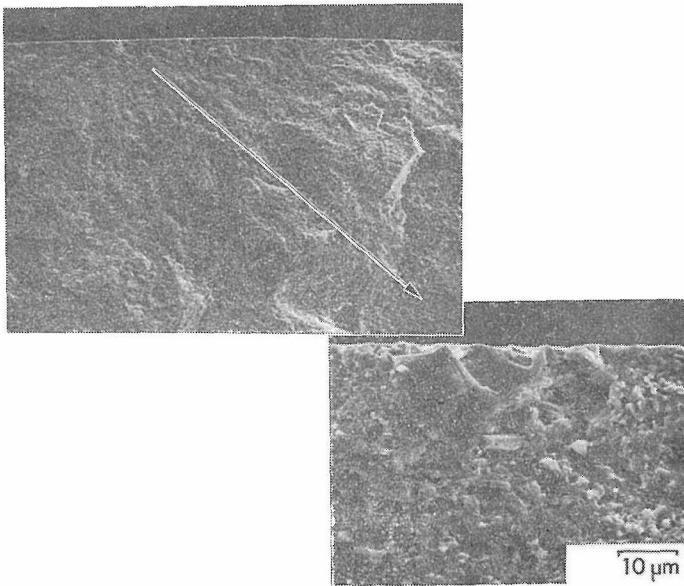
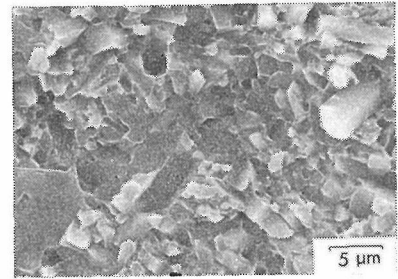
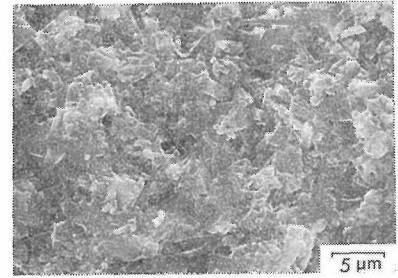


図3.3.3 試料 Er-α における破壊の原点



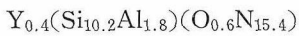
M=Y X=0.6



M=Y X=0.4

図3.3.4 Yの含有量が異なるα-サイアロンの組織

イアロンを作製した。この場合、MはYとし、組成は



とした。Yの含有量が0.6と0.4のα-サイアロン

の組織を図3.3.4に比較した。Yが0.4の試料では粒径が小さくなり一部の粒成長は抑制された。しかし同時に焼結性が低下し、試料の一部に気孔が残された。図3.3.5は試料の破面である。図よ

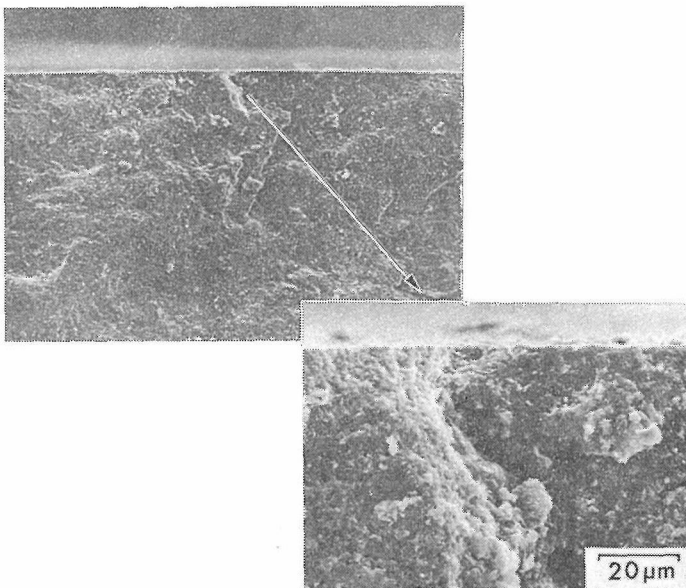


図3.3.5 酸化物の少ないα-サイアロン (M=Y, X=0.4)の破壊原点

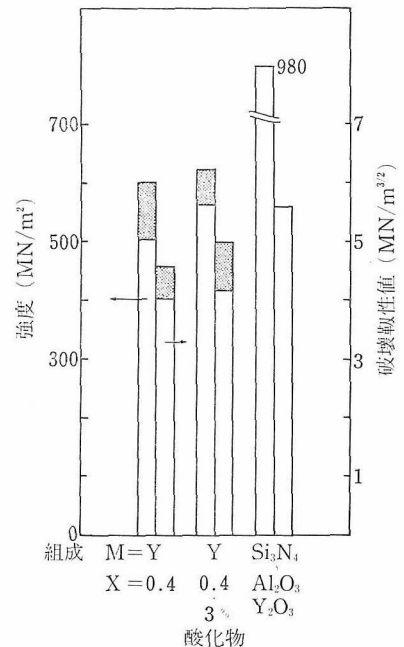
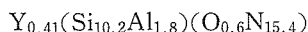


図3.3.6 Yの含有量が少ないα-サイアロンの強度

り、金属M(酸化物)の含有量が小さい試料には未焼結部が認められ、これが破壊の原点になっていることがわかる。試料の強度および K_{IC} の値は図3.3.6の左側のグラフに示すようであった。点で示した部分は測定の際のばらつきである。図3.3.1の $Y-\alpha$ ($M=Y$, $X=0.6$)と比較すると金属Yの含有量が少ない試料で強度が大きいことが判明する。また、図3.3.6の中央には酸化物を3%過剰に加えた試料の強度を示した。この場合の酸化物は、 Y_2O_3 , MgO 等である。このようにして焼結性を改善する試みを行なったが、強度も若干増加した。図の右側のグラフは Y_2O_3 と Al_2O_3 を加えてホットプレスした $\alpha-Si_3N_4$ の強度と K_{IC} で、比較のために併記した。本研究で作製された α -サイアロンは Si_3N_4 と比べて強度はかなり小さいが、 K_{IC} が大きく、 Si_3N_4 に近い値を示している。

以上のように α -サイアロンは靱性が高いことが特徴と言えるであろう。セラミックスを使用する際にその脆性が問題となることが多い。 K_{IC} の大きい α -サイアロンはこの意味からファインセラミックスとして有望な材料と考えられる。

次に $\alpha-SiYAlON$ の高温強度と耐熱衝撃性との関係についてである。Yを固溶した α -サイアロンについて高温強度を測定した。試料の組成は



である。試料は1750℃、20MPaでホットプレスしたものと N_2 雰囲気中で常圧焼結したもの2種を作製した。ここで各々を $Y-\alpha(HP)$ 、 $Y-\alpha(RS)$ と記す。 $Y-\alpha(HP)$ は理論密度(3.25)に達したが $Y-\alpha(RS)$ は密度が3.18であった。高温強度を図3.3.7

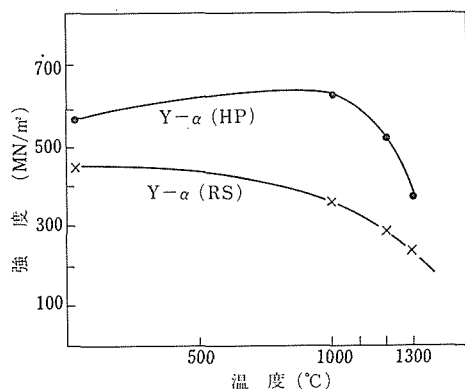


図3.3.7 $\alpha-SiYAlON$ の高温強度
Y- $\alpha(H.P)$; ホットプレスによる焼結体
Y- $\alpha(R.S)$; 常圧焼結によるもの

に示した。 $Y-\alpha(HP)$ は1000℃で650MN/m²の値を示し、常温の値より大きかった。しかしながら1200℃以上では強度は低下した。 $Y-\alpha(RS)$ は室温強度が450MN/m²であり、高温で強度は低下した。ホットプレスに比べ常圧焼結方法は一般に焼結が難しく、 $Y-\alpha(RS)$ では試料中に酸化物の第2相が残留していると考えられる。高温強度の低下は主にこれが原因している。

$Y-\alpha(HP)$ の耐熱衝撃性を β -サイアロン($z=2$)と比較して図3.3.8に示した。 y 軸は3点まげ強度、 x 軸は高温から水中に急冷した時の温度差 ΔT である。 $Y-\alpha(HP)$ は、約480℃の急冷に対し強度の低下を示さなかった。一方、 β -サイアロンではこの値は430℃であった。 α -サイアロンは β -サイアロンよりも耐熱衝撃性に優れている。

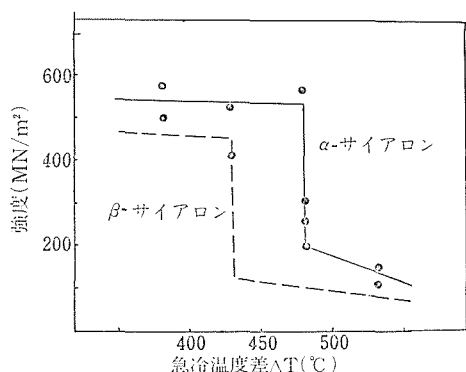


図3.3.8 サイアロンの耐熱衝撃性

参考文献

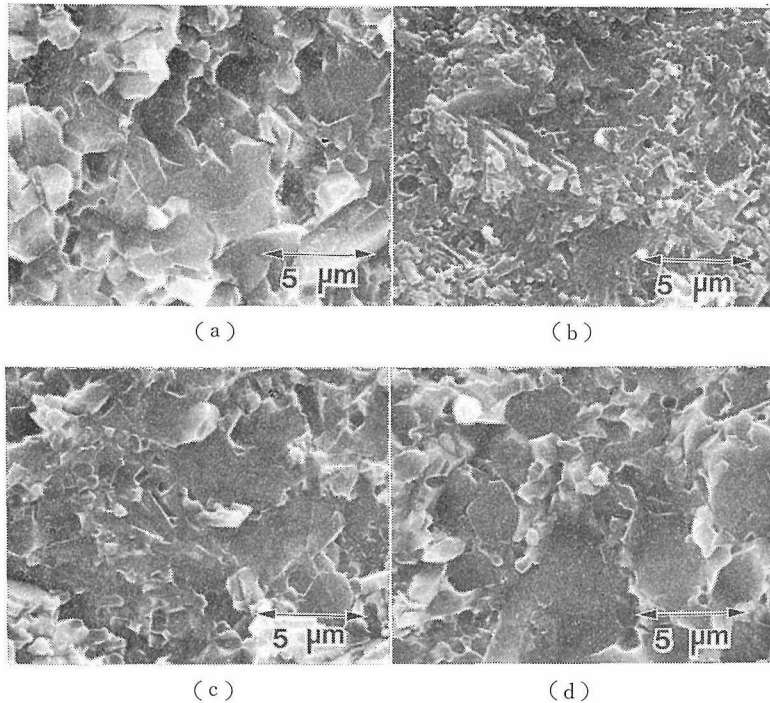
- 1) 無機材質研究所研究報告書第28号, 1981年.

3.4 α -サイアロン焼結体の微構造

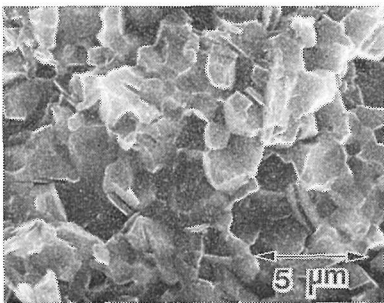
強度測定をしたMg, Ca, Y, Nd, Erを固溶した α -サイアロン焼結体の破壊挙動を検討するため、破面を観察した。Yを固溶した焼結体についてはさらに詳細に検討し、固溶限界と微構造の対応を調べた。

3.4.1 α -サイアロンの破面

α -サイアロンの一般式 $M_x(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}$ においてMg, Caについては0.9, Y, Nd, Erについては0.6の組成に相当する原料をホットプレスし、焼結体を得た。これらの焼結体の機械的特性はすでに述べた(3.3)¹⁾。室温の3点曲げ強度は450~500MPaと β -サイアロンとほぼ同等であるが、破壊靱性は3.6~3.9MN/m^{3/2}と β -サイア

図3.4.1 α -サイアロンの室温での破面, (a)Mg, (b)Ca, (c)Nd, (d)Er

ロンより大きい。Y以外の金属を固溶した α -サイアロン焼結体の破面を図3.4.1に示した。Caを固溶した α -サイアロンは粒子が細かく1ミクロン以下の粒子に2～3ミクロンの粒子が混じっている。他の α -サイアロンは1～2ミクロンの粒子と約5ミクロンの大きな粒子の混合物である。破面からわかる通り小さい粒子は粒界で、大きな粒子は粒内で破壊している。 β -サイアロン²⁾やSiCのように高温で強度の低下しない材料は粒内破壊を示す。そして一般に破壊靱性は2以下と低い値である。 α -サイアロンの破壊靱性が β -サイアロンより大きいのは粒界破壊が寄与していると考えられる。

図3.4.2 Mg- α -サイアロンの1200℃での破面

α -サイアロンの1200℃での曲げ強度は室温の値よりかなり低下する(3.3参照)。Mg- α -サイアロンの破面を例として図3.4.2に示す。粒内破壊は観察されず、すべて粒界破壊である。この事は添加した金属酸化物はすべて粒内に固溶しているのでなく、一部が粒界に残留し1200℃では軟化することを示唆する。そこでY- α -サイアロンについて固溶限界を検討した。固溶限界には上限と下限が考えられる。機械的な特性からは固溶量が少ない方がよいと考えられるので下限について検討した。

3.4.2 Y- α -サイアロンの固溶限界

(Y_2O_3+9AlN)の添加量と α -サイアロンの生成量は図3.4.3のようになる。これは200kg/cm², 1750℃に1時間ホットプレスして得た焼結体を粉碎して測定した結果である。 $x=0.4$ 以上ではX線的にはほぼ単相の α -サイアロンになっている。 $x=0.3$ 以下では添加量が減るに従って α -量が減少し未反応の β -Si₃N₄量が増加している。生成した α -サイアロンの格子定数(a)は図3.4.4のように $x=0.3$ 以下では一定で、 $x=0.4$ 以上では添加量が増加するにつれて格子が膨張している。このことは固溶量の下限が $x=0.3\sim0.4$ であることを

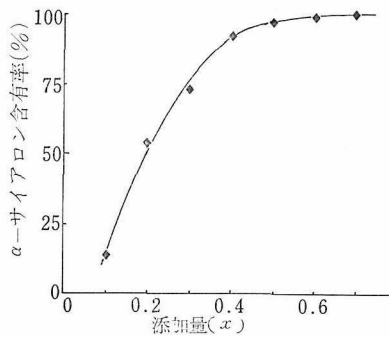


図3.4.3 添加量とα-サイアロン含有率の関係

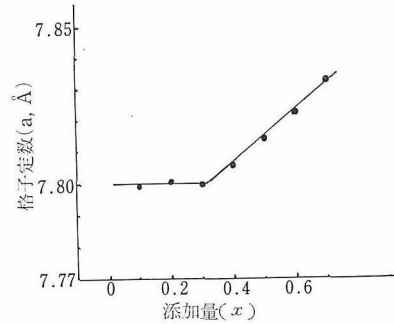


図3.4.4 Y-α-サイアロンの添加量と格子定数の関係

意味する。

x が0.2～0.5のα-サイアロンの破面を図3.4.5に示す。 x が0.2と0.3の焼結体は5ミクロン以下の等方的な粒子が大部分であり、その中に直径約3ミクロン長さ10～20ミクロンの柱状結晶が成長している。α-単相の焼結体では柱状の粒子が観察されないことから、それらはβ-Si₃N₄であると推定される。

x が0.4と0.5のα-サイアロン焼結体は等方性粒子のみからなっている。 x が0.4の焼結体ではほとんどの粒子が5ミクロン以下であるが、 x が

0.5の焼結体では、20ミクロンにも達する粒子が見られる。機械的特性の優れたα-サイアロン焼結体は $x=0.4$ 付近の組成がよいと考えられる。

α-サイアロン焼結体は鋳鉄の切削用チップなどへの応用が考えられるので、強度よりも破壊靱性の向上が重要である。そこで $x=0.4$ の組成のα-サイアロンに相当する原料粉末に3(重量)%の酸化物を加え、ホットプレスした。焼結体の破壊靱性は4.5～5 MN/m^{3/2}に向上した³⁾。この値はMgOを焼結助剤として得た窒化けい素の値とほぼ同等である。MgOを加えたY-α-サイアロン

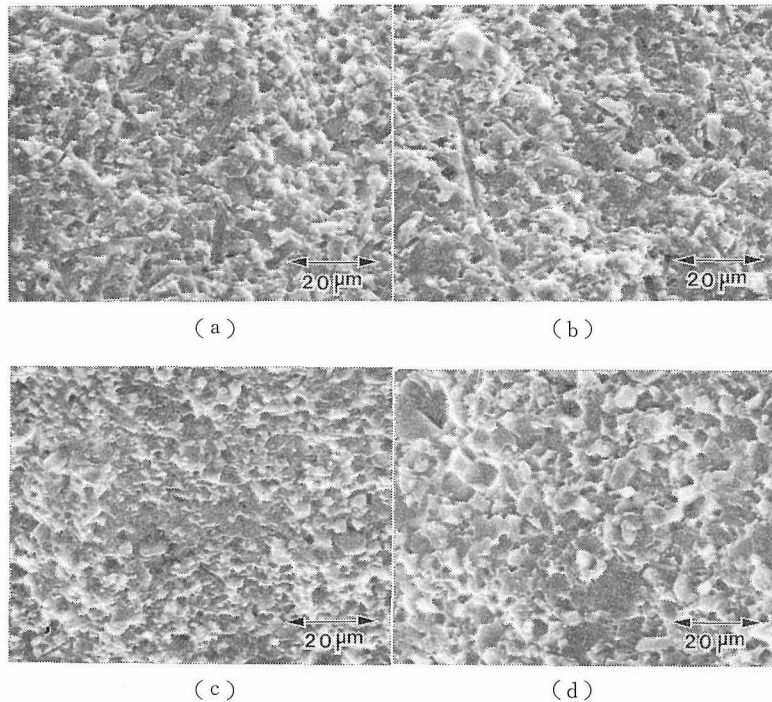


図3.4.5 α-サイアロンの破面, x の値は(a)0.2, (b)0.3, (c)0.4, (d)0.5

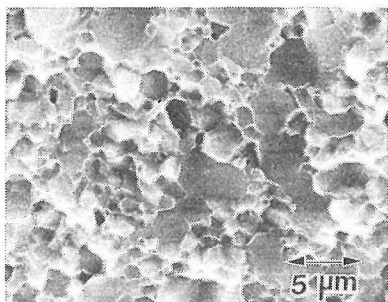


図3.4.6 3%MgOを含む $x=0.4$, Y- α -サイアロンの破面

の破面を図3.4.6に示す。図3.4.5(c)と比べるとほぼ同じである。破壊靱性が向上したのは粒界の結合力が向上したためと推定される。

参考文献

- 1) 田中英彦, 三友護, 堤正幸, 窯業協会誌, (印刷中)
- 2) M. Mitomo, Y. Hasegawa, Y. Bando, A. Watanabe and H. Suzuki, *ibid*, 88, 298 (1980).
- 3) 田中英彦, 三友護, 堤正幸, 鈴木仁一郎, 窯業基礎討論会 (1982年, 1月)

3.5 α -サイアロン焼結体の電気伝導度

α -サイアロンは3.2で述べたように固溶する金属がイオン状態で格子間に固溶する。固溶する位置は単位胞当たり最大2であるが, $0 < x \leq 2$ であり, かつ固溶範囲内であれば任意の値をとることが可能である。 $x < 2$ であれば固溶したのと等価な位置に空位が存在する。この位置は固溶金属の拡散に対し, 空孔と同じ働きをすると考えられる。

β -サイアロンの場合, 金属は Si 位置に置換型固溶する。しかも常に金属と非金属の比は 3 : 4 なので空孔の生成なしに固溶する。そのため β -サイアロンの電気伝導度は非常に低い^{1)~3)}。

α -サイアロンは β -サイアロンと異なった電気伝導特性を持つと期待される。特に小さい Li を含む α -サイアロンは高い電気伝導度を示すと考えられる。それらを Li を含まない α -サイアロンおよび β -サイアロンの値と比較検討した⁴⁾。

3.5.1 焼結体の製造

3種類の α -サイアロンを 200kg/cm^2 の圧力下で $1700 \sim 1750^\circ\text{C}$ にホットプレスすることにより得た。Li の場合, 原料として Li_2CO_3 を用いた。Li

を含まない α -サイアロンとして $\text{Y}_{0.41}(\text{Si}_{10.2}\text{Al}_{1.8})(\text{O}_{0.6}\text{N}_{15.4})(\alpha-1)$, Li を含む α -サイアロンとして $\text{Li}_2(\text{Si}_9\text{Al}_3)(\text{ON}_{15})(\alpha-2)$ と $\text{Li}_{0.53}\text{Y}_{0.20}(\text{Si}_{10.3}\text{Al}_{1.7})(\text{O}_{0.6}\text{N}_{15.4})(\alpha-3)$ を得た。 β -サイアロンとして $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$ の組成の焼結体($\beta-1$)をホットプレスで作った。

焼結体から切断, 研磨により約 5 mm 角, 厚さ 3 mm の試料を得た。試料に銀ペーストまたは白金ペーストで白金線を接着し, 直流電気伝導度を測定した。測定は室温から 980°C までとし, 空気中で行なった。

3.5.2 電気伝導度

α -および β -サイアロンの直流電気伝導度の温度変化を図 3.5.1 に示した。高温になる程, 電気

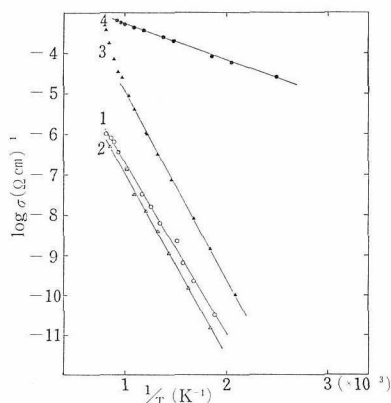


図3.5.1 サイアロンの電気伝導度 1: $\beta-1$
2: $\alpha-1$, 3: $\alpha-2$, 4: $\alpha-3$

伝導度は増加しているが, $\beta-1$ と $\alpha-1$ は 1000°C 近くでも 10^{-6} 以下と低い値である。 $\alpha-2$ は低温では $\beta-1$, $\alpha-1$ より 1 桁程度高いだけであるが, 高温では $\alpha-3$ に近づく。 $\alpha-3$ は他の焼結体に比べ大きな電気伝導度を示す。特に低温ではその差が顕著である。また直線の傾きも他のものと比べ小さく, 異なった伝導機構であることを示唆する。

電気伝導度は

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT) \quad \dots(1)$$

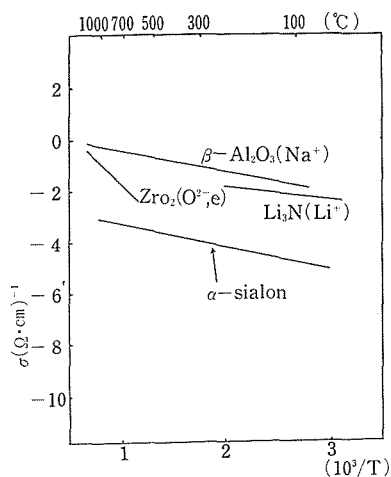
と書くことができる。ここで E は見掛け上の活性化エネルギー, k は定数である。

700°C で得た電気伝導度, 見掛け上の活性化エネルギーの値を他のデータ^{1)~3)}と比較すると表3.5.1になる。

本研究で得られた β -サイアロンの電気伝導度は Thorp と Sharif の直流電導度に近い値である。

表3.5.1 α -と β -サイアロンの700℃における電気伝導度と見掛け上の活性化エネルギー

	組 成	電気伝導度 700℃(Ωcm) ⁻¹	E(eV)	方 法	測定温度 (℃)	文 献
β -サイアロン	$z=3.2$	2×10^{-7}	1.55	d. c.	700~1000	(1)
			1.05	"	400~500	
	$z=1.5$	2.9×10^{-9}	1.80	a. c.	500~1000	(2)
	$z=2$	$2 \times 10^{-8*}$	1.95	"	850~1400	(3)
α -サイアロン	$z=2$	1.5×10^{-7}	0.96	d. c.	200~980	本研究
	$\alpha-1$	1.0×10^{-7}	1.07	"	"	"
	$\alpha-2$	9.0×10^{-6}	0.93	"	"	"
	$\alpha-3$	4.9×10^{-4}	0.15	"	25~980	"

図3.5.2 α -サイアロンと他のイオン伝導体の電気伝導度の比較

交流による値は周波数により変わるので直接の比較にはならないが、ほぼ同じオーダーであると言える。 $\alpha-1$ の値もほぼ $\beta-1$ と同じである。Liを含む $\alpha-2$ と $\alpha-3$ の電気伝導度は $\beta-1$ や $\alpha-1$ より大きい。これはLiイオンの拡散に起因すると推定される。

電気伝導度の高い $\alpha-3$ の値を他のイオン伝導体と比べると図3.5.2になる。 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁵⁾および Li_3N ⁶⁾中の拡散イオンはそれぞれ Na^+ 、 Li^+ であり、電気伝導度は $\alpha-3$ より3桁程度高い。 ZrO_2 はイオン伝導と電子伝導両方を含むが高温では $\alpha-3$ より高いが低温では低い値となる。今後組成や組織を制御してさらに電気伝導度の高い α -サイアロンの製造も可能であると考えられる。

参 考 文 献

- 1) J. S. Thorp and R. I. Sharif, J. Mater. Sci. 11,

1494 (1976).

- 2) G. R. Rao, S. A. Kokhtev and R. E. Loehman, Am. Ceram. Soc. Bull. 57, 591 (1978).
 3) Y. Ukyo, K. S. Goto and Y. Inomata, J. Am. Ceram. Soc. 62, 410 (1979).
 4) M. Mitomo and Y. Uemura, J. Mater. Sci. 16, 552 (1981).
 5) A. Imai and M. Harata, Jap. J. Appl. phys. 11, 180 (1972).
 6) J. R. Rea and D. L. Foster, Mater. Res. Bull. 14, 841 (1979).

3.6 $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ の格子像

窒化けい素(Si_3N_4)は酸化物を焼結助剤として緻密な焼結体を得られる。焼結体の特性は境界に存在する相の組成と量に依存することはよく知られている。粒界に存在する相の組成と構造を検討する場合、ほとんど単結晶を得ることは不可能である。粉末試料では单相で得にくいこと、ガラス相が存在すること等のため、粉末X線による構造解析の結果に誤りやあいまいさが残る。粉末X線では真の対称が不明であるため、数種の単位胞が可能であるからである¹⁾²⁾。

ここではまず1 MV超高圧電子顕微鏡を用い、粉末による構造解析³⁾が正しいと考えられる $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ の構造を格子像を観察することにより検討した。ついで構造が未知な $2\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ の構造を格子像で調べた。

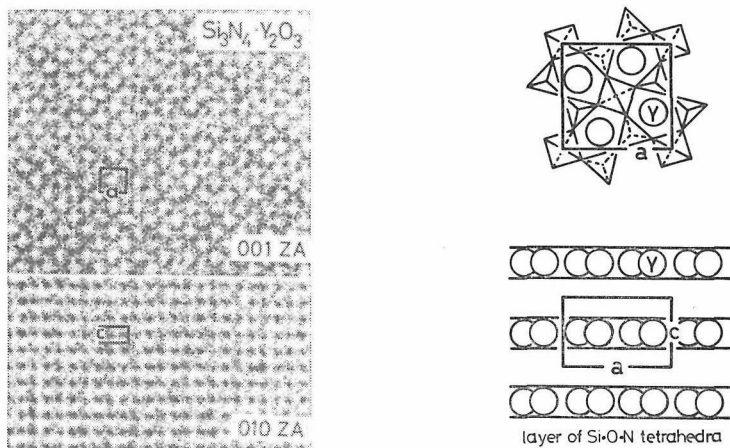
3.6.1 $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ の構造

粉末X線の結果、 $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ は珪酸塩鉱物である Akermanite

($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, 正方晶系

$a = 7.846\text{\AA}$, $c = 5.020\text{\AA}$)

と同形である³⁾。 $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ は従って $\text{Y}_2\text{Si}(\text{Si}_2$

図3.6.1 $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ の a 軸および c 軸からの格子像と対応する構造モデル

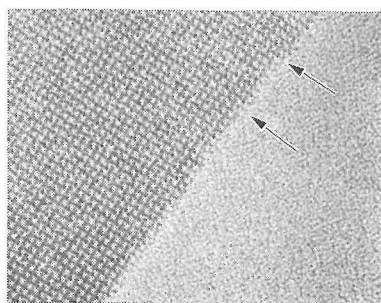
O_3N_4) とも書くことができる。電子線回折における消滅則から $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ は空間群 $P4_21m$ であり、格子定数は $a = 7.60$, $c = 4.91 \text{ \AA}$ であった。

a 軸および c 軸に平行な方向から得た格子像をモデルと共に示した (図3.6.1)⁴⁾。 $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ の構造はモデルに示すように $\text{Si}(\text{O}, \text{N})_4$ 四面体が2個結合した ($\text{Si}_2\text{O}_3\text{N}_4$) が連結した層が c 軸に垂直に広がっている。層間の結合は層同志およびYに配位することにより保たれる。従ってモデルを c 軸に垂直な方向から見ると ($\text{Si}_2\text{O}_3\text{N}_4$) からなる層の間にYが存在する。

図に示した格子像では $\text{Si}(\text{O}, \text{N})_4$ 四面体はYに比べ軽元素から構成されているので白くなっている。Yの位置は黒くなっており、 c 軸方向から見た格子像 (上の図) では孤立したY原子による4回対称の図になっており、構造モデルとよく一致する。図の a は 7.60 \AA であり、高い分解能を持った格子像が得られたことがわかる。

c 軸に垂直な方向から得た格子像 (下の図) で黒く見えるのはYが2個重なったものである。上下の点の間隔は 4.91 \AA であり十分分離されているが、重なった2個のYは分解能 ($\sim 2.3 \text{ \AA}$) 以下の距離にあるため分離できない。

$\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 粒子の間にはしばしばガラス相が存在する。ガラス相は高温で溶融していた物質が急冷されたため、結晶化せずガラスとなったものである。ガラスは Si_3N_4 , Y_2O_3 および Si_3N_4 表面の SiO_2 の反応で生成したもので Si-Y-O-N 系からなる。ガラス相は Y_2O_3 を添加して得た窒化けい素焼結体中に $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ と共に粒界に生成す

図3.6.2 $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ とガラス相の界面の格子像による観察

る⁵⁾。 $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ の c 軸方向から観察した $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ とガラス相の界面は図3.6.2のように非常に平滑である。界面は $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ の (110) と平行である。表面上に単位胞に相当するキンクが存在していることを矢印で示した。このことは高温でまず Si-Y-O-N 系の溶融体が生成し、それに原料の Si_3N_4 と Y_2O_3 が溶解し、過飽和となった $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ が析出した事を示唆する。界面が非常に平滑であることは $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ の成長が低過飽和度の条件下で行なわれた事を意味する。

ガラス相に短周期の規則が存在することが図から推定される。これが高温での状態を反映しているかどうか明らかなでないが、窒化けい素などの液相焼結を検討する際にも格子像の観察が有効であることを示している。

3.6.2 $2\text{Si}_3\text{N}_4\text{-La}_2\text{O}_3$ の構造

$2\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ は Si_3N_4 を La_2O_3 を助剤として焼結するとき粒界に生成する相である。Wills 等⁶⁾ は粉末X線回折により斜方晶系 ($a = 16.460$,

$b = 14.524$, $c = 9.624 \text{ \AA}$) に指数づけした. 超高圧電子顕微鏡で回折図形を得た結果, この結晶は単斜晶系 (空間群 $C2/c$) であり, $a = 18.4$, $b = 4.9$, $c = 15.8 \text{ \AA}$, $\beta = 117^\circ$ であることが明らかとなった. Wills 等の格子をそれぞれ a_0 , b_0 , c_0 とすると, 本研究で得た格子は $a = a_0/\sin\beta$, $b = c_0/2$, $c = b_0$ となり, 同一物質であることがわかる.

$2\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ の格子像を図3.6.3に構造モデルと共に示す⁷⁾. b 軸に垂直方向から見た格子像(下の図)は図3.6.1の c 軸に垂直な方向の像に対応

する. $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ に比べ並進操作が加わっている. $a-c$ 面は図3.6.1の c 軸方向からの図に相当するが, もっと複雑になっている. これは La イオンが Y イオンより大きいため同じ構造が取れないためと推定される. モデルからも $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ の構造より Si_3N_4 が多いことは明らかであるが, 格子像のみからは詳細な構造の決定は困難である.

参 考 文 献

- 1) P. E. D. Morgan, J. Am. Ceram. Soc. 62, 636 (1979).
- 2) J. W. Visser, G. G. Johnson, Jr and R. Ruh, ibid 62, 636 (1979).
- 3) A. W. J. M. Rae, D. P. Thompson, N. J. Pipkin and K. H. Jack "Special Ceramics. 6" (Brit. Ceram. Res. Assoc, 1975) p. 347
- 4) S. Horiuchi and M. Mitomo, J. Mater. Sci. 14, 2543 (1979).
- 5) D. R. Clarke and G. Thomas, J. Am. Ceram. Soc. 61, 114 (1978)
- 6) R. R. Wills, R. W. Stewart, J. A. Cunningham and J. M. Wimmer, J. Mater. Sci, 11, 749 (1976).
- 7) 堀内繁雄, 泉富士夫, 三友 護, 日本結晶学会年会 (昭和55年11月)

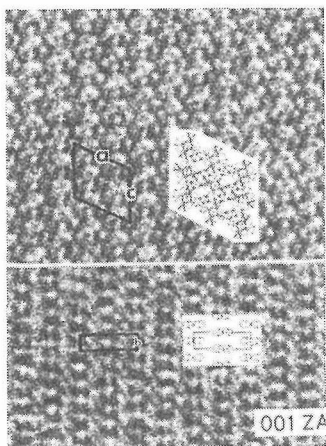


図3.6.3 $2\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ の格子像

4. Si-La-O-N系に関する研究

Si_3N_4 - SiO_2 - La_2O_3 系の相関係と、この系の研究過程で得られた複合窒化物、 LaSi_3N_5 の結晶構造、および La を含むガラスについて得られた知見をここにとりまとめた。窒素含有量が 20 at % に達するガラスも得られている。

4.1 Si_3N_4 - SiO_2 - La_2O_3 系の相関係

Si_3N_4 と焼結助剤の反応は焼結反応および焼結体の特性を理解するに必要である。焼結助剤は一般に 5~20(重量)% であり、粒界での反応では Si_3N_4 表面に存在する酸化層 (SiO_2) が無視できない。そこで窒化けい素の焼結を検討する場合、 Si_3N_4 - SiO_2 -焼結助剤の系の相関係が調べられている。

Y_2O_3 を含む系については多くの研究がある^{1)~4)}。Pr より原子番号の大きい (イオン半径の小さい) 金属については Si_3N_4 - SiO_2 - Y_2O_3 と同様の相関係と考えられる⁵⁾。ランタニド系元素のうち La と Ce はイオンが大きく、 Y_2O_3 を含む系とは異なる化合物が生成することが知られている⁶⁾⁷⁾。しかし、それらの相の関係およびその組成と構造については矛盾や不明な点がある。これは従来の研究が粉末 X 線の指数づけで妥当な構造を推定しているからである。

本研究では Si_3N_4 - SiO_2 - La_2O_3 系をとり上げ、超高压電子顕微鏡 (粉末試料) と単結晶カメラ (単結晶) でまず真の対称を決定し、その情報に基づいて粉末 X 線図形を指数づけし、格子定数を算出した。

4.1.1 1700℃における相関係

Si_3N_4 , SiO_2 , La_2O_3 の所定比の混合粉末を BN を塗布した黒鉛ルツボに入れ、ホットプレス装置で加熱した。1400℃までは 200kg/cm² の圧力下、それ以上では圧力をのぞいて加熱した。1700℃に 1 時間加熱後放冷した。

1700℃における Si_3N_4 - SiO_2 - La_2O_3 系の生成物として $2\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$, $\text{La}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$ が認められた。(図 4.1.1)⁸⁾

Si_3N_4 - La_2O_3 の線上の化合物はただ一つであっ

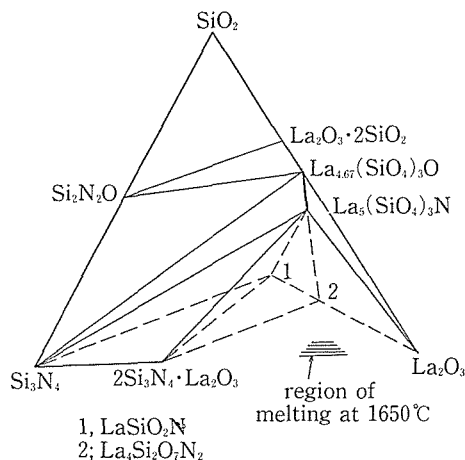


図 4.1.1 1700℃における Si_3N_4 - SiO_2 - La_2O_3 系の相関係 (点線は 1550℃の相関係)

た。電子線回折の結果はすでに述べた (3.6) ように、 $2\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ は単斜晶系 (空間群 $C2/c$) に属し、格子定数は表 4.1.1 のように $a = 18.376$, $b = 4.873$, $c = 15.813 \text{ \AA}$, $\beta = 117.02^\circ$ である。Wills 等⁶⁾ はこの化合物を斜方晶系としたが、真の対称は単斜晶系である。 $2\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ を EPMA で分析した結果、組成は $\text{Si}_{5.7}\text{La}_{2.0}\text{O}_{2.9}\text{N}_{7.4}$ ($= 1.9 \text{ Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$) であり、ほぼ用いた組成式に一致する。

$2\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ を 50 気圧の N_2 中、2000℃に加熱すると純粋な窒化物 LaSi_3N_5 (4.2. で述べる)⁹⁾ となる。

Wills 等⁶⁾ は Si_3N_4 - La_2O_3 線上にさらにもう 1 つの化合物 $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ が存在すると発表している。本研究ではその化合物は認められなかった。後で述べるように $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ は LaSiO_2N の誤りであろうと考えられる。

1700℃での Si_3N_4 - SiO_2 - La_2O_3 系に見いだされたもう 1 つの化合物は $\text{La}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$ である。これはフッ素アパタイト ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, 六方晶系 $a = 9.368$, $c = 6.884 \text{ \AA}$) と同じ結晶構造である^{10), 11)}。粉末 X 線図形を表 4.1.2 に示す。 $\text{La}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$ と La_2O_3 - SiO_2 線上の $\text{La}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ ¹²⁾ は同一構造なので、両方の化合物は固溶しようと考えられ

表4.1.1 $2\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ の粉末X線データ

hkl	d_{obs}	d_{calc}	I/I_0
200	8.177	8.185	15
$\bar{2}02$	7.196	7.194	13
110	4.671	4.671	50
$\bar{4}02$	4.549	4.548	9
202	4.435	4.435	39
$\bar{1}12$	4.148	4.148	7
$\bar{2}04$	3.952	3.952	31
112	3.678	3.679	19
$\bar{4}04$	3.596	3.597	10
$\bar{6}02$	3.054	3.054	72
$\bar{3}14$	3.028	3.028	88
$\bar{1}14$	3.006	3.005	55
$\bar{5}12$	2.935	2.934	100
312	2.894	2.893	99
510	2.717	2.718	17
$\bar{5}14$	2.700	2.699	10
$114, \bar{3}15$	2.650	2.652, 2.648	25
$\bar{4}06$	2.612	2.612	10
$\bar{2}06$	2.590	2.590	10
020	2.436	2.437	47
$\bar{6}06$	2.395	2.398	5
006	2.346	2.348	31
$\bar{7}12$	2.295	2.294	9
$\bar{7}14, \bar{8}02, 221$	2.260	2.263, 2.259, 2.257	8
$404, 314, \bar{1}16$	2.216	2.218, 2.216, 2.216	11
222	2.135	2.136	17
710	2.109	2.108	7
$\bar{2}24$	2.075	2.074	25
800	2.045	2.046	10
$\bar{7}16$	2.037	2.037	10
206	2.026	2.026	7
$\bar{4}24$	2.017	2.017	7
116	1.996	1.996	11
$\bar{6}08$	1.933	1.933	10
$\bar{4}25, \bar{6}22$	1.904	1.906, 1.905	24
422	1.890	1.890	9
$514, 224$	1.841	1.842, 1.840	11
$712, \bar{5}18$	1.824	1.825, 1.825	13

単斜晶系； $a=18.376\text{\AA}$, $b=4.873\text{\AA}$, $c=15.813\text{\AA}$
and $\beta=117.02^\circ$

る。

4.1.2 1700℃で不安定な相

低温では1700℃では存在しない相が生成する。これらは $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ と La_2O_3 の線上の化合物である。そこで Si_3N_4 と SiO_2 の等モル混合物と La_2O_3 を

表4.1.2 $\text{La}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$ の粉末X線データ

hkl	d_{obs}	d_{calc}	I/I_0
110	4.868	4.860	5
200	4.213	4.209	20
111	4.039	4.038	17
002	3.629	3.629	11
102	3.333	3.332	29
210	3.184	3.182	29
$211, 112$	2.912	2.914, 2.908	100
300	2.807	2.806	26
202	2.745	2.748	13
220	2.429	2.430	5
310	2.335	2.335	5
$311, 302$	2.220	2.223, 2.220	5
222	2.018	2.019	20
312	1.963	1.964	14
213	1.925	1.926	25
321	1.866	1.866	10
410	1.837	1.837	16
402	1.820	1.821	21
004	1.815	1.814	17

六方晶系； $a=9.721\text{\AA}$ and $c=7.258\text{\AA}$

表4.1.3 LaSiO_2N の粉末X線データ

hkl	d_{obs}	d_{calc}	I/I_0
006	4.767	4.759	47
115	4.215	4.230	12
020	3.663	3.663	91
023	3.423	3.419	13
400	3.179	3.173	9
315	3.063	3.067	6
026	2.907	2.903	100
119	2.815	2.830	9
027	2.727	2.726	3
0012	2.379	2.379	8
$600, 330$	2.114	2.116, 2.115	16
604	2.018	2.021	3
0212	1.995	1.995	10
$606, 336$	1.927	1.923, 1.928	11
040	1.832	1.832	6

単斜晶系； $a=12.695\text{\AA}$, $b=7.327\text{\AA}$, $c=28.558\text{\AA}$
and $\beta=90.81^\circ$

1550℃に反応させることにより化合物を得た。

1550℃における相関係は図4.1.1に点線で示した。

LaSiO_2N は電子線回折により単斜晶系（空間

群 $C2/c$ または Cc) と決められた。粉末X線図形は表 4.1.3 のように LaSiO_2N の格子は $a=12.695$, $b=7.327$, $c=28.558\text{\AA}$, $\beta=90.81^\circ$ と算出される。この粉末X線のデータは Wills 等⁶⁾ が $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ (正方晶系) としたものとほぼ同じである。格子は又擬六方晶系 ($a=7.328$, $c=28.558\text{\AA}$) とも取ることができる。

Morgan 等^{13), 14)} は Wills 等が $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ としたX線データは LaSiO_2N を含む混合物によるとした。そして LaSiO_2N は擬六方晶系 ($a=7.31$, $c=9.55\text{\AA}$) とした。本研究で得た LaSiO_2N の格子は Morgan 等の3倍の c 軸を持ったものである。 LaSiO_2N は pseudo-wollastonite 構造 (SrGeO_3 , 擬六方晶系, $a=7.253$, $c=31.446\text{\AA}$)¹⁵⁾ である。この化合物は 1650°C 以上では熔融するが、冷却すると $\text{La}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$ とガラス相に分離して固化する。

La_2O_3 - $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 線上のもう1つの化合物は $\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ である。Wills 等⁶⁾ はこの化合物は単斜晶系 ($a=23.948$, $b=10.437$, $c=15.583\text{\AA}$, $\beta=113.53^\circ$) とした。Marchand 等¹⁶⁾ は単斜晶系であるが別の格子 ($a=8.03$, $b=10.99$, $c=11.05\text{\AA}$, $\beta=111.1^\circ$) として粉末X線を指数づけした。このように粉末X線データでは種々の単位胞の取り方があり、真の対称性は他の方法を併用しないと明らかとならない^{17), 18)}。

$\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ については加圧窒素下におけるフローティング・ゾーン法により単結晶が得られた¹²⁾。結晶を図 4.1.2 に示した。ワイセンベルグカメラの測定より $\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ は単斜晶系(空間群 $P2_1/m$) である。粉末X線データは表 4.1.4. であり、単位胞は $a=11.151$, $b=10.994$, $c=8.043\text{\AA}$, $\beta=111.42^\circ$ と Marchand 等の結果とほぼ一致した。

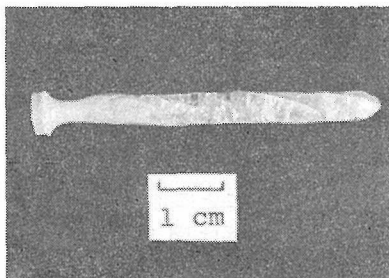


図4.1.2 $\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 単結晶

表4.1.4 $\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ の粉末X線データ

hkl	d_{obs}	d_{calc}	I/I_0
001	7.476	7.488	6
020	5.501	5.497	2
200	5.196	5.190	2
210	4.699	4.694	19
$\bar{1}12, 220$	3.777	3.777, 3.774	3
130	3.452	3.456	3
310	3.301	3.301	21
$\bar{1}22$	3.246	3.246	100
022	3.098	3.094	19
$2\bar{2}\bar{1}, 112$	3.054	3.059, 3.047	15
230	2.997	2.994	22
320	2.930	2.928	26
$\bar{2}03$	2.663	2.661	3
$\bar{2}32$	2.622	2.623	7
410	2.527	2.526	2
$\bar{3}32$	2.402	2.405	3
$\bar{1}42$	2.270	2.269	5
312	2.133	2.134	11
$\bar{3}42, 123$	2.080	2.081, 2.080	4
510	2.039	2.040	18
$\bar{2}04$	2.009	2.011	12
$\bar{4}04, \bar{5}32$	1.879	1.878, 1.877	14

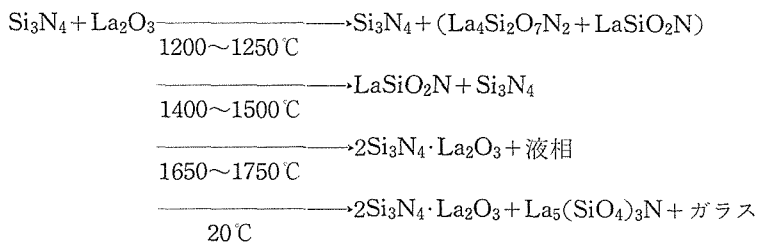
単斜晶系; $a=11.151\text{\AA}$, $b=10.994\text{\AA}$, $c=8.043\text{\AA}$
and $\beta=111.42^\circ$

$\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ は Cuspidine ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$, 単斜晶系 $a=10.93$, $b=10.57$, $c=7.57\text{\AA}$, $\beta=110.07^\circ$) と同じ構造である。EPMA による分析によると組成は $\text{La}_{4.0}\text{Si}_{2.0}\text{O}_{7.0}\text{N}_{1.9}$ と組成式の通りであった。

本研究で明らかにしたように組成および構造の不明確な物質については、粉末X線と共に他の手段を併用することが有効である。

4.1.3 Si_3N_4 と La_2O_3 の反応

Si_3N_4 を La_2O_3 を焼結助剤として焼結する際に起る反応は $\text{Si}_3\text{N}_4 - 2\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{La}_2\text{O}_3 - \text{La}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$ 内の相関係で示することができる。 Si_3N_4 と La_2O_3 の等モル混合物を加圧せず毎分 30°C の速度で加熱すると化学反応が起る温度範囲は $1200 \sim 1250^\circ\text{C}$, $1400 \sim 1500^\circ\text{C}$, $1650 \sim 1750^\circ\text{C}$ の3つの領域であることがわかる。加圧下では $1650 \sim 1750^\circ\text{C}$ の範囲で大きな重量減少が観察されるので、多量の液相が生成したことがわかる。加熱中に起る反応はX線回折の結果、



この結果、 Si_3N_4 を La_2O_3 で焼結する場合、 Si_3N_4 粒子の間に $2\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ が生成し、少量の $\text{La}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$ とガラスも存在すると考えられる。粒界相の量は添加した La_2O_3 の量と Si_3N_4 の表面の SiO_2 の量に依存する。

粒界相である $2\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ と $\text{La}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$ の線膨張係数と融点を $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ と比較して表4.1.5に示した。表から $2\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ の特性は $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ より優れていることがわかる。 $\text{La}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$ は熱膨張係数が大きく、融点が低い。しかし、高密度焼結体を得るには焼結温度で液相が存在する必要があるので、粒界での $\text{La}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$ の生成は避けられない。従って高密度で高温強度の優れた窒化けい素焼結体を得るには粒界での $\text{La}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$ を最小にするように努力する必要がある。

表4.1.5 粒界相の熱的性質

化 合 物	線膨張係数 ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)	融 点($^\circ\text{C}$)
$2\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$	4.98	$>2,000$
$\text{La}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$	10.1	$\approx 1,600$
$\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$	5.60	$\approx 1,825^{1)}$

参 考 文 献

- 1) A. Tsuge, H. Kudo and K. Komeya, J. Am. Ceram. Soc. 57, 269 (1974).
- 2) R. R. Wills, ibid 57, 459 (1974).
- 3) R.R. Wills, S. Holmuqist, J. M. Wimmer and J. A. Cunningham, J. Mater. Sci, 11, 1305 (1976).
- 4) F.F. Lange, S.C. Singhal and R.C. Kuzniski, J. Am. Ceram. Soc. 60, 249 (1977).
- 5) P. Appendino and M. Montorsi, J. Less-common Met, 64, 303 (1979).
- 6) R.R. Wills, R. W. Stewart, J. A. Cunnigham and J. M. Wimmer, J. Mater. Sci. 11, 749 (1976).
- 7) T. Mah, K. S. Mazdiyasn and R. Ruh, J. Am. Ceram. Soc. 62, 12 (1979).

- 8) M. Mitomo, F. Izumi, S. Horiuchi and Y. Matsui, J. Mater. Sci. 17, 2359(1982)
- 9) Z. Inoue, M. Mitomo. and N. Ii, J. Mater. Sci. 15, 2915 (1980).
- 10) M. Mitomo, N. Kuramoto and H. Suzuki. ibid, 13, 2523 (1978)
- 11) M. Mitomo, N. Kuramoto and H. Suzuki, ibid 14, 2779 (1979).
- 12) N. Ii, M. Mitomo, and Z. Inoue ibid, 15, 1691 (1980).
- 13) P. E. D. Morgan and P. J. Carroll, ibid, 12, 2343 (1977).
- 14) P.E.D. Morgan, P.J. Carroll and F. F. Lange, Mater. Res. Bull. 12, 251 (1977).
- 15) Y. Shimizu, Y. Syono and S. Akimoto, High temp. - High press. 2, 113 (1970).
- 16) R. Marchand, A. Jayaweera, P. Verdier and J. Lang, Comp. Ren. Acad. Sci. Paris, 243, 675 (1976).
- 17) P. E. D. Morgan, J. Am. Ceram. Soc. 62, 636 (1979).
- 18) J. W. Visser, G. G. Johnson, Jr and R. Ruh, ibid 62, 636 (1979).

4.2 LaSi_3N_5 の結晶構造

Si_3N_4 粉末(Advanced Materials Engineering 社製, α 型85%及び β 型15%含有, 99.6%純度)と La_2O_3 粉末(信越化学社製純度99.9%)を等モル比で混合し、加圧成形の後、50 気圧の N_2 雰囲気中2000℃にて、2 hr の加熱処理を行った。それによって、成形体表面に淡黄色の LaSi_3N_5 単結晶が成長した。この単結晶を取り出し、単結晶X線回折法にて結晶学的データを集めた。図4.2.1(a)(b)にそれぞれ(h0l)及び(0kl)面のプリセッション写真が示されている。写真からも明らかな如く、回折パターの消滅則から、この結晶の空間群は、 $\text{P}2_12_12_1$ であることが判った。単位胞の大きさは、 $a = 7.84\text{\AA}$, $b = 11.25\text{\AA}$, $c = 4.81\text{\AA}$ で、斜方晶系に属する。化学組成は、EPMAにて分析

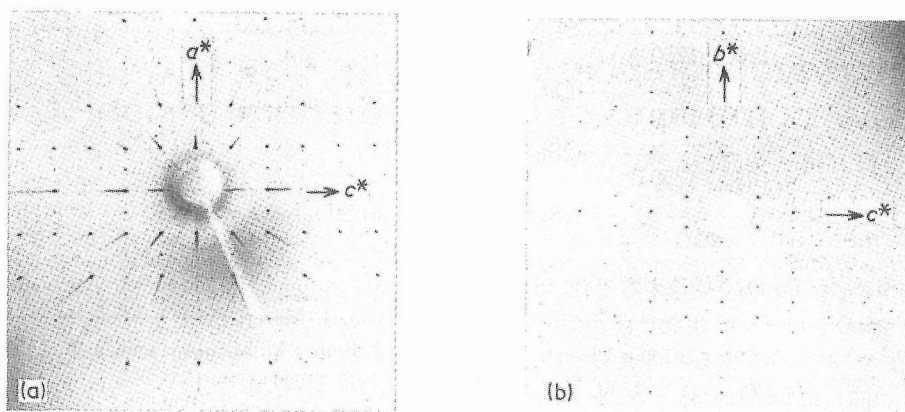


図4.2.1 LaSi_3N_5 単結晶のプリセッション写真
(a)は hol , (b)は okl を示す

表4.2.1 EPMAによる LaSi_3N_5 の分析結果

原 子	重量% (wt%)
La	48.08
Si	28.92
O	0.67
N	20.93
Total	98.60

元素比 Atomic composition : $\text{La}_{1.00}\text{Si}_{2.97}\text{N}_{4.33}$

分子式 Molecular formula : LaSi_3N_5

表4.2.2 LaSi_3N_5 の結晶学データ及び構造解析
実験条件

単 位 胞	$a = 7.839(2)\text{\AA}$, $b = 11.236(4)\text{\AA}$, $c = 4.807(2)\text{\AA}$
体 積	$V = 423.42(24)\text{\AA}^3$
空間群	$P2_12_12_1$
比重(実測値)	4.7gcm^{-3}
比重(計算値)	4.6gcm^{-3}
化学組成	LaSi_3N_5
分子 量	M 239
	Z 4
結 晶 の 大 き さ	$0.6 \times 0.12 \times 0.04\text{mm}$
X 線	Mo K_α
吸 収 係 数	$\mu(\text{Mo } K_\alpha)$ 11.2mm^{-1}
スキャンモード	$2\theta-\omega$
スキャンスピード	$0.03^\circ \theta\text{s}^{-1}$
測 定 範 囲	$(2\theta) 6^\circ \sim 110^\circ$
独立な反射の数	2594
パラメタ数	92
標準反射	450, $\bar{4}50, 0\bar{6}0$
R 値	0.046

したところ、表4.2.1に示した値を得た。EPMAの誤差を考慮に入れると、この資料の化学組成は LaSi_3N_5 であることが裏づけられる。

単結晶X線回折データは、理学電機4軸自動回折計を用いて集められた。Mo K_α ($\lambda = 0.7107\text{\AA}$)のX線を用いて、 $2\theta-\omega$ モードで強度測定をし、 $2\theta \leq 110^\circ$ の範囲内で2594の独立な反射を集めた。主な結晶学的データ及び4軸回折実験条件は表4.2.2に示されている。こうして得られた測定値 $|F_0|$ に通常の補正を加えた後、結晶構造解析の計算を実行した。尚、表4.2.2に与えられている格子定数は、4軸回折計から得た50の反射を用いて最少二乗法により精密化した値である。

結晶構造解析は通常の方法に従ってLa, Si, N各原子の位置を決定した。こうして得られた最終座標は表4.2.3と示された通りである。この時のR値としては、0.046を得ている。解析の最終段階での異方性温度因子は表4.2.4に示されている。(001)面投影の結晶構造を図4.2.2に示した。

表4.2.3 LaSi_3N_5 の原子座標

	x	y	z
La	0.0606(0)	0.1677(0)	0.0076(0)
Si(1)	0.3384(2)	0.1596(2)	0.5121(5)
Si(2)	0.2067(2)	0.4167(2)	0.5184(5)
Si(3)	0.4675(2)	0.0415(2)	0.0225(5)
N(1)	0.3897(7)	0.1672(6)	0.1706(11)
N(2)	0.3493(7)	0.4907(5)	0.2993(12)
N(3)	0.1583(8)	0.0775(5)	0.5423(15)
N(4)	0.2934(8)	0.2938(5)	0.6620(13)
N(5)	0.0185(7)	0.4082(6)	0.3171(13)

表4.2.4 LaSi₃N₅の異方性温度因子*

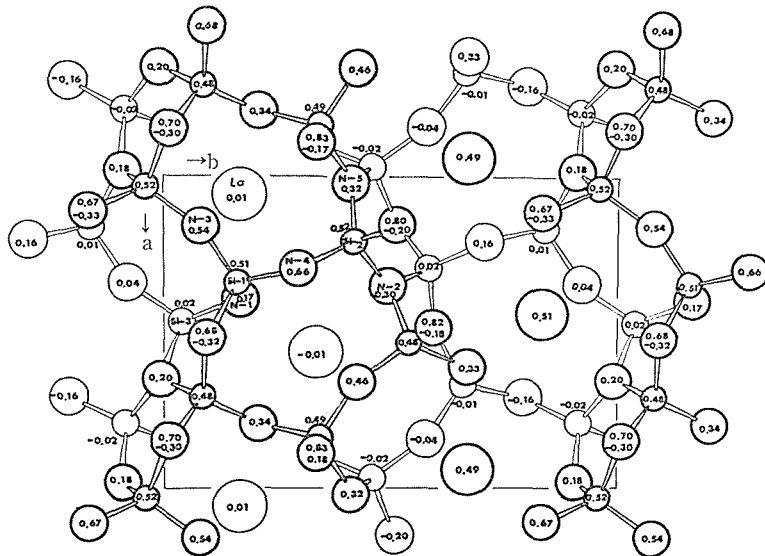
原子	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
La	13(0)	7(0)	50(1)	1(0)	0(1)	1(0)
Si(1)	4(1)	3(1)	32(5)	1(1)	-1(3)	-2(3)
Si(2)	3(1)	2(1)	32(5)	1(1)	-2(3)	2(2)
Si(3)	4(1)	3(1)	28(5)	3(1)	-1(3)	-1(2)
N(1)	16(5)	6(2)	34(11)	1(4)	2(6)	-1(5)
N(2)	8(4)	8(2)	38(12)	-4(3)	-2(6)	5(5)
N(3)	14(5)	6(2)	105(21)	-2(3)	4(8)	0(5)
N(4)	21(6)	4(2)	55(14)	7(3)	-4(8)	0(5)
N(5)	8(5)	10(3)	44(13)	-5(3)	-7(7)	5(5)

* 異方性温度因子の式は次のものを用いた

$$\exp[-(h^2\beta_{11}+k^2\beta_{22}+l^2\beta_{33}+2hk\beta_{12}+2hl\beta_{13}+2kl\beta_{23})10^{-4}]$$

大きな円はLaを，中円はN原子を，小円はSi原子を表わして，各原子の x 座標が小数点数字によって示されている．この図中，太線で描かれた部分は，細線で描かれた部分に対して c 軸方向に $1/2$ づれていることを示したものである．つまり，この結晶構造は同じ構造単位のもが $1/2c$ の間隔を保って重なり合っていることが判る．LaSi₃N₅の結晶構造は次のような特徴を有することが解析の結果から判明した^{2,3)}．

(a) N原子を取り囲む環境には二種類の型式のものがある．一つは，各N原子がそれぞれ3個のSi原子と結合しているもので，これはSiN₄においても見られる既知のものである．もう一つの型式は，各N原子が2個のSi原子と2個のLa原子

図4.2.2 LaSi₃N₅の(001)投影の結晶構造図

と結合しているものである．ここでは，両者を区別する為に前者をNという記号で表示し，後者をN'という記号で表示することにする^{4,5)}．N'は我々の研究により見いだされたものであり，これまでの窒化物セラミックスには報告されなかった全く新しい結合型式の窒素である．これは後述するように窒化物セラミックスの結合形態を考えると，結晶化学的な立場から非常に重要な役割を果たすものであることが判明した．

(b) この結晶構造の骨組はSiN₄四面体が隅を共有し，五員環を形成し，この五員環が稜を共有

して a 軸方向に伸びた帯を形成する．

(c) La原子は，この五員環のほぼ中央の穴の中に収まっている．しかも a 軸方向に1 unitづれて互いに a 軸方向に伸びた五員環の帯にサンドイッチ状にはさま込まれた状態で，そこに出来る大きな空孔に存在している．図4.2.3には， a 軸投影のLaSi₃N₅の結晶構造が示されている．この図からLa原子が上下の五員環にサンドイッチ状にはさまれている様子がよく判る．ここではSiN₄四面体を1つの四面体で表現し，Laを大きな円で表示している．数字は x 座標の値を示したもの

である。

尚、参考までに、 LaSi_3N_5 の粉末X線回折データを表4.2.5に示した。 $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ までの主要

な回折線の指数 hkl と面間隔及び回折強度 I_c 及び I_0 が示されてある。

表4.2.5 LaSi_3N_5 の粉末X線回折データ

hkl	d_c (Å)	$2\theta_c$ (°)	$2\theta_o$ (°)	I_c (arb. units)	I_o (arb. units)
110	6.43	13.78	13.80	5.8	5.0
020	5.62	15.77	15.80	5.9	5.0
120	4.57	19.44	19.42	27.6	23.0
011	4.42	20.09	20.10	41.4	36.0
200	3.92	22.69	22.65	18.7	15.0
111	3.85	23.10	23.10	19.1	14.0
210	3.70	24.05	24.04	12.4	9.0
130	3.38	26.35	26.38	22.1	26.0
121	3.31	26.91	26.89	14.8	16.0
201	3.04	29.38	29.30	16.5	24.0
211	2.93	30.40	30.42	70.2	76.0
040	2.81	31.83	31.82	7.5	7.0
131	2.76	32.35	32.34	100.0	100.0
221	2.67	33.51	33.48	23.2	21.0
140	2.64	33.87	33.89	27.7	27.0
310	2.54	35.23	35.20	15.2	13.0
002	2.40	37.38	37.36	25.8	25.0
320	2.37	37.94	37.90	4.3	5.0
231	2.36	38.11	38.10	4.9	5.0
330	2.14	42.13	42.13	17.0	15.0
122	2.13	42.46	42.48	15.1	21.0
321	2.12	42.50	42.48	17.9	21.0
051	2.04	44.46	44.46	6.6	5.0
132	1.96	46.31	46.30	5.3	5.0
410	1.93	47.03	47.02	10.5	18.0
060	1.87	48.57	48.57	5.6	5.0
042	1.83	49.89	49.89	4.5	5.0
401	1.81	50.23	50.20	7.1	5.0
142	1.78	51.32	51.33	15.5	22.0
341	1.78	51.36	51.33	12.5	22.0
312	1.75	52.31	52.30	9.1	6.0
260	1.69	54.24	54.22	4.6	7.0
322	1.69	54.32	54.22	5.4	7.0
261	1.59	57.79	57.80	14.2	8.0
441	1.52	60.70	60.70	3.7	6.0
071	1.52	60.78	60.70	6.8	6.0
133	1.45	64.28	64.20	13.1	14.0
521	1.44	64.64	64.64	13.0	8.0
271	1.42	65.74	65.70	6.2	5.0

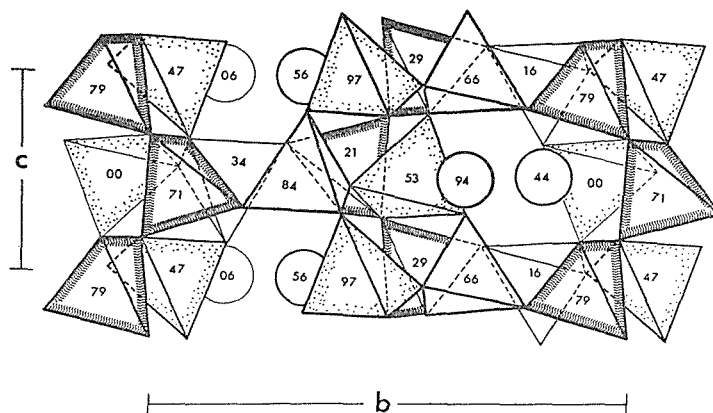


図4.2.3 LaSi_3N_5 の(100)投影の結晶構造図, 3種類の SiN_4 四面体が区別して描かれている(次の節参照)

参考文献

- 1) Z. Inoue, M. Mitomo, and N. Ii, J. Mater. Sci. 15, 2915 (1980).
- 2) Z. Inoue, T. Sawada, K. Ohsumi and R. Sadanaga (in preparation).
- 3) Z. Inoue, T. Sawada, K. Ohsumi. and R. Sadanaga, Acta Crystgr. A37, C-154 (1981).
- 4) 井上善三郎, 日本学術振興会高温セラミックス材料第124委員会第10回資料 p. 1~6 (1981年).
- 5) Z. Inoue (in preparation)

4.3 MSiN系化合物の結晶化学

4.3.1 新しいN'説について^{15,16)}

窒化物セラミックスの結晶構造を構成する基本単位は、 SiN_4 四面体である。この SiN_4 四面体が一次、二次、三次元に連らなってその結晶構造を組立てている。 $\alpha, \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ^{1,2)}は、Si原子が4個のN原子に囲まれ、N原子はそれぞれ3個のSi原子に囲まれて $\text{Si}\rightarrow\text{N}_4$ 四面体を作り、それが隅を共有して三次元構造を作っている。 $\beta'\text{-Sialon}$ ^{3,4,5)}は $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ に Al_2O_3 が連続固溶したもので、この場合 Al_2O_3 の固溶量に応じて $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の一部の SiN_4 四面体が $\text{Si}\rightarrow\text{Al}$, $\text{N}\rightarrow\text{O}$ という局所的置換を行い、 $(\text{Si}, \text{Al})(\text{N}, \text{O})_4$ 四面体を形成する。 $\alpha'\text{-Sialon}$ の場合は⁶⁾、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の基本構造をとりながら、格子の隙間にLi, Ca, Y等の修飾イオンを取り込み、それによって生じる過剰の陽電荷を中和する為に SiN_4 四面体が $\text{Si}\rightarrow\text{Al}$ の置換を行う。こうして $\alpha'\text{-Sialon}$ の結晶構造中には局所的に $(\text{Si}, \text{Al})\text{N}_4$ 四面体が形成される。 $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Si}_3\text{N}_4$ ^{7,8)}の場合

は、 Y^{3+} のイオン半径が大きいので $\text{Si}(\text{N}, \text{O})_4$ 四面体層の層間に Y^{3+} が入り、それがもたらす陽電荷は、 $\text{Si}(\text{N}, \text{O})_4$ 四面体の $\text{O}\rightarrow\text{N}$ の置換によって中和されると言われてきた。しかしながら、これらの窒化物誘導体の $\text{Si}\leftrightarrow\text{Al}$, $\text{N}\leftrightarrow\text{O}$ 置換が、実際の結晶構造のどの位置で、どのように置き換えられ、結晶内部の原子間結合の形態がどのように変わるかと言った具体的な結晶学的検討がなされていなかった。 $\alpha, \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 以外の窒化物セラミックスに関する研究は、もっぱら粉末X線回折法によってなされたものであり、しかもこの種の試料は局所的な化学組成のばらつき等も伴い易いところから、こうした結晶構造上の詳細な考察はあいまいのまま今まで見過ごされてきた。

ところで、 SiN_4 四面体が隅を共有して三次元に連結する Si_3N_4 誘導体では、N原子が3個のSi原子と結合しているのが通常に見られるN原子の結合形態である。しかるに、もし、この窒素原子が3個でなくて2個又は1個のSi原子と結合して、残りの結合の手を空けていたらどうなるであろうか。そしてこの空いた手が直接に修飾イオンと結びつければ、それによって修飾イオンの陽電荷は中和されるはずである。そうなれば、この修飾イオンは安定な状態で結晶構造中に組み込まれることになる。今ここで、N原子の周辺の環境を考慮して、そのいくつかの可能な姿を整理すると図4.3.1のようになる。図中、Mは修飾イオンを示す。(a)は3個のSi原子に囲まれたN原子で、 Si_3N_4 など窒化物セラミックスに最も良く見られるN原子

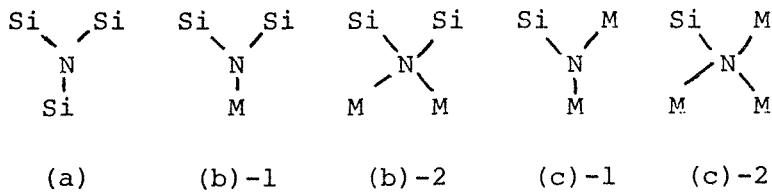


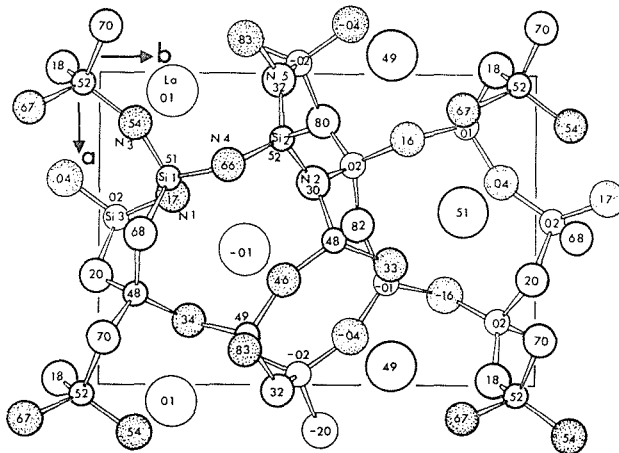
図4.3.1 窒素原子周辺の配位図

の結合形態である。前節(4.2) で用いた簡略記号で示すならば、これは \mathbf{N} となる。(b)は2個のSiと1個又は2個の修飾イオンとが結合したものであり、これは略記号で \mathbf{N}' と表示される。この場合、N原子が SP^2 型結合になるか SP^3 型結合になるかによって(b)-1あるいは(b)-2の二種類に分類される。(c)の場合は、N原子が1個のSi原子と結合し、残りの結合手をMと結ぶものである。これにも SP^2 型と SP^3 型があり、夫々が(c)-1、(c)-2として区別されている。(c)の場合に簡略記号を用いると \mathbf{N}'' と表記される。窒化物セラミックスの結晶構造を結晶化学的に考察するに際して、この \mathbf{N} 、 \mathbf{N}' 、 \mathbf{N}'' の概念を導入することにより、従来の $(\text{Si}, \text{Al})(\text{N}, \text{O})_4$ 四面体説⁹⁾とは違った新しい見方が可能となってくる。即ち Si_3N_4 及びその誘導体が修飾イオンをその結晶構造中に取り込む場合には、 $(\text{Si}, \text{Al})(\text{N}, \text{O})_4$ 四面体説では $\text{Si} \leftrightarrow \text{Al}$ 、 $\text{N} \leftrightarrow \text{O}$ の置換を必要としていたのに対して、この新しい \mathbf{N}' -説では Si_3N_4 四面体自体の原子の置換は全く必要としないでその結晶構造の成り立ちを説明することが出来る。即ち、 Si_3N_4 四面体は置換なしにそのままの姿で保たれたまま、結晶構造中に

修飾イオンを取り込むことが可能であることを暗示してくれる。修飾イオンの持ち込む過剰な陽電荷は \mathbf{N}' や \mathbf{N}'' によって中和されることが出来るし、 Si_3N_4 四面体の隅共有の連結パターンを変えることにより、結晶構造中に巧みに \mathbf{N}' や \mathbf{N}'' を発生させることが出来る。この \mathbf{N}' -説を採用することにより、 Si_3N_4 誘導体が不純物としてのAlや酸素を取り込まなくても、結晶構造中に金属原子を取り込んで、 Si_3N_4 と金属原子との間へ反応生成物を作る姿が結晶化学的観点から説明することが可能となった。 \mathbf{N}' -説を実証するものの一例として、以下に LaSi_3N_5 の場合についての説明を行う。

4.3.2 LaSi_3N_5 の結晶化学^{10,11)}

先に述べた \mathbf{N}' 、 \mathbf{N}'' の概念によって LaSi_3N_5 の結晶構造を見直すと、図4.3.2が描かれる。この図では、前節の図4.3.1と同じc軸投影図であるが、本節の図では、 \mathbf{N} と \mathbf{N}' を区別して描かれている。 \mathbf{N} は白丸で、 \mathbf{N}' は点描円にて示した。結晶構造の非対称単位の中の独立な5個の窒素原子の内、 $\mathbf{N}(2)$ 、 $\mathbf{N}(5)$ の各窒素原子はそれぞれ31個のSi原子と結合して SP^2 形態を作るので \mathbf{N} に属し、

図4.3.2 LaSi_3N_5 の(001)投影の結晶構造

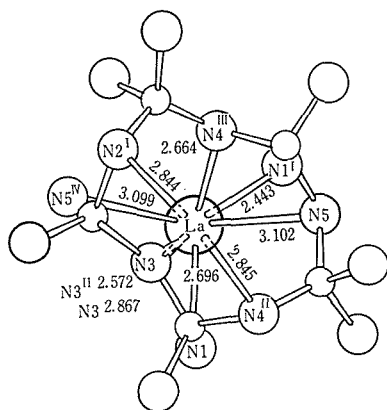


図4.3.3 La原子周辺のN原子及びLa-N原子間距離(Å)

N(1), N(3), N(4)の窒素原子は2個のSi及び2個のLa原子と結合して SP^3 型結合形態をしているので N' に属する. そしてLa原子は図4.3.3に示した如く6個の N' によって囲まれて, La^{3+} の陽電荷が中和されていることが判る. つまり, この場合, La^{3+} の陽電荷を中和するのに SiN_4 四面体内での $Si \leftrightarrow Al$, $N \leftrightarrow O$ の置換は全く不必要である. この場合, SiN_4 四面体が隅共有を保ちながらも連結パターンを変えて, La原子の囲りに6個の N' を発生させている¹⁰⁾. 参考までにLa原子を囲むN原子のLa-N原子間距離を表4.3.1に示しておく.

表4.3.1 La-N間の原子間結合距離(Å)

原子間結合	結合距離(Å)
La...N(1i)	2.443(6)
...N(3ii)	2.572(7)
...N(4iii)	2.664(7)
...N(1)	2.696(6)
...N(2i)	2.844(6)
...N(4ii)	2.845(7)
...N(3)	2.867(7)
...N(i ^v)	3.099(7)
...N(5)	3.102(7)

対称操作: (i) $x-1/2, -y+1/2, -z$
 (ii) $x, y, z-1$
 (iii) $x-1/2, -y+1/2, -z+1$
 (iv) $-x, y-1/2, -z+1/2$

次に SiN_4 四面体に及ぼす N' の影響について結晶学的に詳細に検討してみよう. $LaSi_3N_5$ の非対称単位の中には独立なSi原子が3個存在する. そこでこれらのSi原子が形成する夫々の SiN_4 四面

表4.3.2 三種類の SiN_4 四面体についてのSi-N結合距離, *印はSi-N'結合を示す

原子間結合	結合距離(Å)
Si(1)...N(1)	1.692(6) *
...N(3)	1.693(6) *
...N(4)	1.708(6) *
...N(5 ⁱ)	1.802(6)
mean distance	1.724
Si(2)...N(4)	1.687(6) *
...N(2)	1.747(6)
...N(2 ⁱⁱ)	1.761(6)
...N(5)	1.767(6)
mean distance	1.741
Si(3)...N(3 ⁱⁱⁱ)	1.664(6) *
...N(1)	1.696(7) *
...N(2 ^{iv})	1.767(6)
...N(5 ^v)	1.774(6)
mean distance	1.725

対称操作: (i) $x+1/2, -y+1/2, 1-z$
 (ii) $-x+1/2, 1-y, z+1/2$
 (iii) $-x+1/2, -y, z-1/2$
 (iv) $1-x, y-1/2, -z+1/2$
 (v) $x+1/2, -y+1/2, -z$

体に関してSi-N原子間距離を計算した. これらの値は表4.3.2に示されている. この表からも明らかな如く, Si-N' (N' とはN(1), N(3), N(4)のことである)間の平均原子間距離は1,690Åであり, 一方Si-N (N とはN(2), N(5)である)の平均原子間距離は1,770Åである. つまりSi-N'の距離はSi-Nよりも明らかに0.08Åも短くなっていることが判る. これは N' がLaと直接に結合しているため, Laの影響がこのSi-N'にも及んでいるためである. 尚このSi-N'結合は表4.3.2では*印をつけて示してある. この非対称単位中の独立な3個の SiN_4 四面体は, 窒素原子を N と N' に区別するとき, $SiNN_3'$, SiN_3N' , SiN_2N_2' の3種類に区別することが出来, Si(1), Si(2), Si(3)が形成する SiN_4 四面体がそれぞれに相当することになる. この中で, $SiNN_3'$ はLa原子の影響を最も強く受けており, この SiN_4 四面体の平均のSi-N間距離は1.724Åであり, これは他の SiN_2N_2' や SiN_3N' の平均のSi-N間距離よりも短いことが判る. 一方, SiN_3N' はLa原子の影響が最も少ない SiN_4 四面体であり, その平均Si-N原子間距離は, $\alpha-$

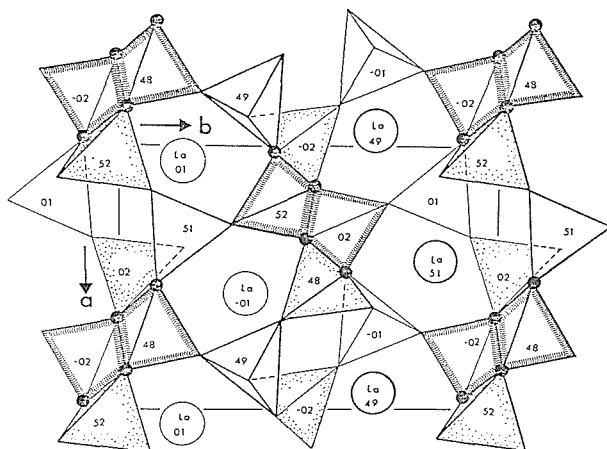


図4. 3. 4 LaSi_3N_5 中の 3 種類の Si_3N_4 四面体を識別して表示した結晶構造図

Si_3N_4 の $1.740\text{\AA}^{12-14)}$ に最も近い値を示していることが判る。これら三種類の SiN_4 四面体を識別する為に、前節の図4. 2. 3及び本節の図4. 3. 4において SiNN_3' は白い四面体で描かれ、 $\text{SiN}_2\text{N}_2'$ は点描の四面体で描かれ、 $\text{SiN}_3\text{N}'$ は斜線で縁取られた四面体で描かれている。これらの図からも明らかな如く、 LaSi_3N_5 の結晶構造は、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の SiN_4 四面体に類似の $\text{SiN}_3\text{N}'$ が隅を共有して c 軸方向に伸びた柱を形成し、これがこの結晶構造の骨組を形成していることが判る。つまり出発原料の $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の結晶構造単位である SiN_4 四面体に近い姿として、この $\text{SiN}_3\text{N}'$ 四面体を LaSi_3N_5 の構造中に保存し、かつ SiN_4 四面体の再配列により生じた SiN_4 五員環の中に La を取り込み、その La のもたらす陽電荷を周辺の N' によって中和している姿が明らかとなった。

4.3.3 MSiN系の結晶化学¹⁵⁾

前節では LaSi_3N_5 の結晶構造を例にとり、 N' -説の実例としてそれを結晶化学的に説明した。ここでは La 以外の修飾イオンが Si_3N_4 と反応して生れる MSiN 系窒化物セラミックスの可能性について言及し、それらに対しても N' -説が適用し得ることを考察してみたい。

まず初めに、 SiN_4 四面体から成る五員環の空隙に入る修飾イオンについて考えてみる。それには、 La 以外に Y やランタン族原子が考えられる。これらは La と同じく三価の陽電荷を帯び、イオン半径もお互いに似ているからである。事実

$\text{La}_2\text{O}_3(\text{Si}_3\text{N}_4)_2$, $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$ 及び $(\text{La}_2\text{O}_3)_2\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ と言った化合物に対して、 La の代りに Y , Sm , Dy , Er , Yb などが置換した類似の化合物がシリーズとして報告されている。勿論、 La に代ってこれらの修飾イオンが入る場合には、それらは原子半径が少しづつ異なるので、その原子半径に適合するようにそれを囲む多面体の大きさを微妙に調整するはずである。そして La に近似のこれらの修飾イオンに対しては、それを取り囲む SiN_4 四面体は恐らく同じ五員環を構成するであろう。ところが、この空隙に入る原子の大きさが La のそれとは大きく違った場合はどうなるであろうか。その場合には、その修飾イオンを囲む SiN_4 四面体群の様相が、 LaSi_3N_5 の場合とはがらりと変わったものになると予想される。例えば、 La よりも原子半径がかなり小さいものが入る場合には、その原子の大きさに適合するように空隙を縮めるであろう。 LaSi_3N_5 の場合上下に二つの五員環にはさまれて、 La の囲りを10個の SiN_4 四面体が囲んでいたが、小さな修飾イオンに対してはもはや五員環の空隙は大きすぎるであろう。逆に La よりもずっと大きな原子が来る場合には、五員環による空隙では狭すぎることになる。もっと多くの SiN_4 四面体とその大きな修飾イオンを取り囲むことになる。そして六員環や七員環による空隙も予想されることになる。つまり La よりもサイズが大きく異なる修飾イオンに対しては、そのイオン周辺の SiN_4 四面体群は、その修飾イオンが収容さ

れるにふさわしいサイズの空隙を作る為に再配列をするものと考えられる。また、原子半径、イオン半径のみならず、それらが原子の価数によっても変えることも考慮しなければならない。

更に修飾原子の電価数も、その周辺の SiN_4 四面体と因果関係をもつ。つまり修飾イオンを取りまく N' 原子の個数は、修飾イオンの電価数に対応しなければならない。もし修飾イオンの陽電荷が $+E$ の場合、図4.3.1の(b)-1タイプの N' ならば、その修飾イオンの周りには E 個の N' が取り囲んで電荷を中和するであろうし、 N' が (b)-2タイプの N' ならば、 $E \times 2$ 個の N' が修飾イオンの周辺を取り囲むことになる。

このように、原子の大きさ、配位数、電荷が La とは異なる修飾イオンが Si_3N_4 誘導体に取り込まれる場合の可能性について結晶化学的立場から考察を試みたが、 N' -説¹⁶⁾を採用することにより、従来から言われていた $(\text{Si}, \text{Al})(\text{N}, \text{O})_4$ 四面体説を必要としなくても MSiN 系化合物の結晶構造の基本原則を説明することが可能となった。

参 考 文 献

- 1) K. H. Jack and D. Hardie,, *Nature* 180, 332 (1957).
- 2) S. N. Ruddlesden and P. Popper,, *Acta Cryst.* 11, 465 (1958).
- 3) M. E. Washburn, *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 46, 667 (1967).
- 4) S. Wild, P. Grieveson and K. H. Jack, "Special Ceramics, 5" edited by P. Popper (British Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent, 1972) p. 289.
- 5) K. H. Jack,, "Nitrogen Ceramics" edited by F. Riley (Noordhoff, Lyden, Holland, 1977), p. 109.
- 6) S. Hampshire, H. K. Park, D. P. Thompson and K. H. Jack, *Nature* 274, 880 (1978).
- 7) G. E. Gazza, *J. Amer. Ceram. Soc.* 56, 662 (1973).
- 8) A. W. J. M. RAE, D. P. Thompson, N. J. Pipkin and K. H. Jack,, "Special Ceramics, 6" edited by P. Popper (British Ceramics Research Association, Stoke-on-Trent, 1974), p. 347.
- 9) K. H. Jack, *J. Mater. Sci.* 11, 1135 (1976).
- 10) Z. Inoue, T. Sawada, K. Ohsumi and R. Sadanaga, *Acta Crystgr.* A37 C154 (1981).
- 11) Z. Inoue, M. Mitomo and N. li, *J. Mater. Sci.* 15, 2915 (1980).
- 12) K. Kato, Z. Inoue, K. Kijima, I. Kawada, H. Tanaka and T. Yamane,, *J. Amer. Ceram.Soc.* 58, 90 (1975).
- 13) R. Marchand, Y. Laurent and J. Lang, *Acta Cryst.* B25, 2157 (1969).
- 14) I. Kohatsu and W. Mcauley, *Mat. Res. Bull.* 9, 917 (1974).
- 15) 井上善三郎, 日本学術振興会, 高温セラミックス材料第124委員会第10回会議資料, 1982年, p1~6.
- 16) Z. Inoue (in preparation)

4.4 酸窒化物ガラス

窒化けい素の焼結に用いられる焼結助剤は窒化けい素およびその表面のシリカと反応し、焼結温度では液相となる。焼結体を急冷すると液相は結晶化せず、ガラス相として粒界に残る。粒界のガラス相の量、組成により焼結体の高温特性が決まる^{1,2)}。そのため焼結体における粒界の組成を決定する必要がある^{3,4)}。

窒化けい素焼結体の粒界に生成するガラスは窒素含有量が大きく、従来存在しなかった新しいガラスである。そのため Si_3N_4 , AlN と酸化物の反応により溶融体を作り急冷することにより酸窒化物ガラスを得る研究が盛んである^{5~7)}。

我々は酸化物ガラスとして基本的な系である SiO_2 - Al_2O_3 系に類似した Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 系について検討した。また、高温で液相の生成する領域の決定してある Si_3N_4 - SiO_2 - La_2O_3 系(4.1)でガラスの合成を試みた。

4.4.1 Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 系ガラス

Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 系の 1750°C における液相生成領域は図4.4.1の点線内である⁸⁾。これは固相

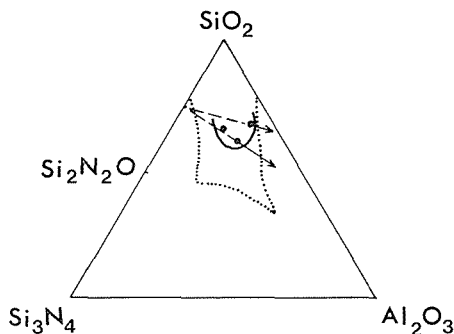
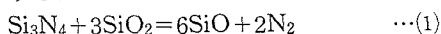


図4.4.1 Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 系におけるガラス生成領域(実線内)

と平衡に存在する液相の組成を検討したもので、必ずしもガラスの得られる領域を示すものではない。

酸窒化物ガラスを合成する場合の問題点の1つは高温における安定性である。β-サイアロンは溶融せず高温では熱分解し、SiOとN₂を放出する⁹⁾。β-サイアロンより酸素の多い組成では溶融するが、SiOとN₂の平衡圧が高いため溶融体からガスが発生する。発生するSiOとN₂の比は溶融体の組成によって多少変化する。

酸窒化物の溶融体の場合、 $P_{\text{SiO}} > P_{\text{N}_2}$ である。本研究で得たガラスはX-相¹⁰⁾の組成付近であるが、その際 $P_{\text{SiO}}/P_{\text{N}_2} = 3$ である⁹⁾。SiOとN₂が失われることは、次の反応で示すように溶融体からSi₃N₄とSiO₂分が1:3の割合で失われることを意味する。



このことは熱分解により溶融体の平均組成が矢印の方向に移ることである。熱分解が起ると、1) ガラスが発泡し、透明にならない、2) 組成の制御が困難、3) 組成がガラス生成領域をはずれると結晶が析出する、等の問題がある。そのため高温または長時間の溶融で均一なガラスを作ることが難しい。

高窒素圧下では多少熱分解を抑制できるので、本研究はすべて高窒素圧下で行なった。10~20気圧の窒素中で1650~1700℃に加熱することにより均一なSi-La-O-N系ガラスの得られた領域は図4.4.1の実線内である。

4.4.2 Si₃N₄-SiO₂-La₂O₃系ガラス

この系では1600℃以上でSi₂N₂OとLa₂O₃上のLa₂O₃に近い領域で液相が生成する¹¹⁾。30気圧の窒素中で1650~1700℃に30~60分保つことによりSi-La-O-N系のガラスが得られた領域を図4.4.2に示す。この内最も窒素含有率の高いガラスの組成はLa:Si:O:N=1:1:2:1で20(原子)%になる(図中の×印)原料の混合比から計算した組成とEPMAによる分析値を対応させて表4.4.1に示す⁷⁾。表には従来得られている酸窒化物ガラス⁶⁾¹²⁾を比較してある。本研究で得られたガラスが従来にない高窒素含有ガラスであることがわかる。

表4.4.1に示したガラスの密度は4.71g/cm³である。100g荷重によるピッカース微小硬度は1,220kg/mm²であり、最も硬いガラスである。

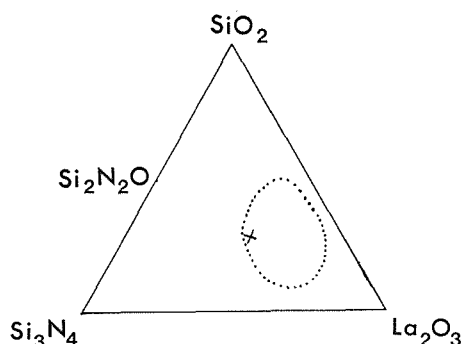


図4.4.2 Si₃N₄-SiO₂-La₂O₃系におけるガラス生成領域(点線内)

表4.4.1 ガラスの組成

	組成 (原子%)					
	Si	La	Al	Y	O	N
計算値	20.0	20.0			40.0	20.0
実測値	20.0	19.3			42.5	18.2
Loehman ⁶⁾	19.0		9.9	6.4	57.6	7.0
Shillito等 ¹²⁾	16.2		7.42	13.96	53.3	9.09

このガラスの耐アルカリ性は非常に高い¹³⁾。

参考文献

- 1) D. W. Richerson, Am. Ceram. Soc. Bull, 52, 560 (1973).
- 2) J. L. Iskoe, F. F. Lange and E. S. Diaz, J. Mater. Sci, 11, 908 (1976).
- 3) B. D. Powell and P. Drew, ibid 9, 1867(1974).
- 4) D. R. Clarke, N. J. Zaluzec and R. W. Carpenter, J. Am. Ceram. Soc, 64, 601 (1981).
- 5) K. H. Jack, "Nitrogen Ceramics" (Proc, NATO Adv. Study Inst, 1977) p. 257
- 6) R. E. Loehman, J. Am. Ceram. Soc, 62, 491 (1979).
- 7) A. Makishima, M. Mitomo, H. Tanaka, N. Ii and M. Tsutsumi, 窯業協会誌, 88, 701 (1980).
- 8) I. K. Naik, L. J. Gauckler and T. Y. Tien, J. Am. Ceram. Soc, 61, 332 (1978).
- 9) M. Mitomo, N. Kuramoto and Y. Yajima, 窯業協会誌, 88, 50 (1980).
- 10) K. H. Jack, J. Mater. Sci. 11, 1135 (1976).
- 11) M. Mitomo, F. Izumi, S. Horiuchi and Y. Matsui, ibid, 17, 2359 (1982)
- 12) K. R. Shillito, R. R. Wills and R. B. Bennett, J. Am. Ceram. Soc, 61, 537 (1978)
- 13) 牧島亮男, 三友 護, 田中廣吉, 井伊伸夫, 堤正幸, 窯業協会年会 (昭和56年5月)。

5. 複合窒化物薄膜に関する研究

シリコン、アルミニウム、ボロン等の窒化物は一般に共有性結合を持ち、熱的、化学的に安定であり耐熱構造材料としての可能性が大いに期待されている。一方これらの物質は、広いエネルギーの禁制帯を持つことから電気的な絶縁性材料、また不純物をドープすることにより高温でも動作する半導体材料としての可能性もあり、その方面での期待も大きい。

シリコンの窒化膜は既に IC 等の保護膜、不揮発性メモリーでの絶縁性薄膜として実用化されている。またアルミニウム窒化物薄膜は大きな機械結合係数を持つこと、圧電性を有することなどから電気的な絶縁体ということよりもむしろ弾性表面波用圧電材料や音響光学素子としての研究が活発化している。

一方 IC における抵抗体として、抵抗の温度係数の小さい材料が望まれており、絶縁体と金属との混合体からなるいわゆる複合体膜（サーメット膜）の研究も盛んである^{1)~4)}。現在までのところ絶縁体としては酸化物（例えば SiO_2 , SiO_2 , Cr_2O_3 , TaO 等）、金属としては Au , Cr , Ta 等が取りあげられ、研究されている。我々は絶縁体として窒化物（主に AlN ）、金属として Au , Pt 等に着眼して、それらの複合体膜を作成しその構造、組成と電気的な性質との関係について調べた。

また半導体材料としての可能性を検討するため AlN への不純物ドープを試みた。窒化物が、熱的、化学的に安定であるという性質が一方で不純物ドープを困難にしているといった矛盾した面を有している。そこで我々は膜を作製しながら同時に不純物をドープするという方法として放電反応法を採用して、 Nb , Ti , C , Si 等のドープを行った。得られた膜の構造、組成は透過電子線回折、電子顕微鏡及びオージェ電子分光法で調べ、それらと電気的性質との関連について研究を行った。

5.1 薄膜の作製

窒化物薄膜の作製方法は、我々が AlN , Si_3N_4 等の単体膜を作製するのに採用したグロー放電反応法を、ここでも用いた^{5),6)}。作製装置は真空排気系とベルジャから構成されている。排気系はイオンポンプを主排気装置とし、 $5 \times 10^{-9}\text{torr}$ まで真空引きすることができる。四重極マスフィルターでの質量分析によればベルジャ内をこの装置の到達真空にしたときの残留ガスの主成分は水素で、その他に炭化水素 (CH_4 , CH_3 等)、一酸化炭素、水蒸気等が若干含まれている。窒化物薄膜を作製するのに最も問題となる不純物は酸素と水蒸気であるが、この作製装置においては、酸素は測定不可能であり、水蒸気は約 $5 \times 10^{-10}\text{torr}$ 程度までにはすることができた。同じ理由で窒化物合成に利用する窒素ガスの純度も問題となるが、液体窒素から気化した窒素ガスを使えば、酸素、水蒸気等の不純物濃度を数 ppm 以下におさえることができる。このような装置を用いて適当な基板上に試料を作製する。構造を電子顕微鏡により調べるための試料は NaCl 単結晶上に作製し、水中で膜を NaCl からはく離させて使用した。オージェ電子分光及び電気的性質を測定するための試料はバイレックスガラス（コーニング「7059」）を基板として使用した。また傍熱型のタングステンヒータにより室温から約 400°C までの範囲で基板加熱を行った。グロー放電陰極と基板との距離は約 15mm であり、ほぼ $6 \times 10^{-2}\text{torr}$ の窒素ガス中での放電電圧、及び電流はそれぞれ約 $1.0 \sim 2.0\text{kV}$, $1.0 \sim 4.0\text{mA}$ であった。試料作製の手続きは、まず 2kW の電子衝撃型蒸発するつばよりアルミニウムを $5 \times 10^{-9}\text{torr}$ の真空中で基板上に蒸着する。その後窒素ガスを導入し、上記の条件でグロー放電を開始する。放電時間は約 $1 \sim 2$ 時間で行った。放電を終了させた後電気的性質を測定する試料では再度真空引きし、上部電極として金を約 500\AA , タングステンボートから蒸着する。

この方法での窒化膜の生成過程は放電により活

*脚註 この章の引用は一括して 5.3 項末尾に示す。

性化された窒素と蒸着アルミニウム膜が直接反応して AlN が出来る過程と放電陰極から材料金属がスパッタリングされて、いわゆる反応性スパッタリングの過程で膜が堆積する過程とが同時に生じていると考えられるただし膜作製の初期段階では前者が、その後は後者が主な膜生成の過程となるであろう。そこで放電陰極材料に Al と Au の複合体（金箔を穴のあいた Al 板でおおったもの）を用いるとか、 Nb 、 Ti 等の金属板を用いれば、複合膜を作製したり、窒化物膜（この場合は下地が Al であるから AlN ）を作製しながら、不純物をドーピングすることが可能であると考えられる。

5.1.1 $\text{AlN} + \text{Au}$ 複合膜の構造と組成

放電陰極として Au 箔又は Pt 箔を穴のあいた Al 板でおおったものを用いて窒素中でグロー放電を行うと Al と Au 又は Al と Pt が同時スパッタリングされて AlN と Au 又は AlN と Pt の複合膜を得ることができる。また放電陰極上での Al と Au の面積比を変えることで膜中の Au の濃度を変えることができる。我々の場合 Au/Al の面積比が 14%、5.2%、1.5% の 3 種類について実験を行った。14% の面積比を持った陰極で作製した試料の電気特性は殆んどオーム性で、抵抗も小さい。これは薄膜中の Au の含有量が多いので Au の粒子同

志が接触しているからと思われる。後述する膜のオージェ分析には Au の含有量が多いと思われるこの試料を用いた。一方 1.5% の面積比で作製した試料は AlN 単体膜と同様殆んど絶縁体であった。構造及び電気的特性の詳細な解析については、中間の電極比即ち Au/Al が 5.2% の放電陰極で作製した試料に対して行った。以後の報告はこの放電陰極で作製した試料のみについて行う。得られた膜の透過電子線回折及び電子顕微鏡写真を図 5.1.1 及び図 5.1.2 に示した。図 5.1.2(a) は基板温度を特にあげないで常温で作製した試料であり、(b) は基板温度を 240°C に保って作製したものである。但し放電の影響により、特にヒーター加熱を行わないでも基板表面での温度は約 100°C まで上昇した。

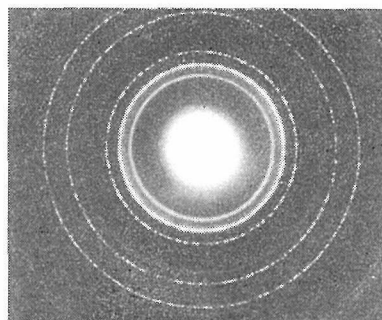


図5.1.1 $\text{AlN}-\text{Au}$ 複合膜の電子線回折像

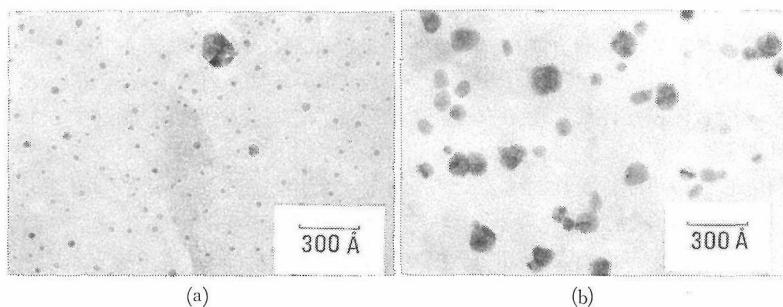


図5.1.2 $\text{AlN}-\text{Au}$ 複合膜の電子顕微鏡写真

- a) 作製時の基板温度：常温
- b) 作製時の基板温度： 240°C

図 5.1.1 の電子線回折像から AlN 膜ができていることは確認できた。しかし Au の回折線は下地に蒸着してある Al の回折線とほぼ重なるため、この写真からは区別できない。下地に Al を蒸着していない試料において Au の面心立方格子からの回折像が確認された。これらのことから図 5.1.2 にみられる粒子状に分散したものは単体の Au

であると結論できる。常温で作製した膜における Au 粒子の大きさはほぼ 30Å 、粒子間の距離は約 50Å であった。 240°C で作製した試料においては Au の粒子がほぼ 100Å の大きさに成長しているのが見られる（図 5.1.2(b)）。

この $\text{AlN}-\text{Au}$ 複合膜のオージェ電子分光の深さ方向分析の結果を図 5.1.3 に示した。信号強度に

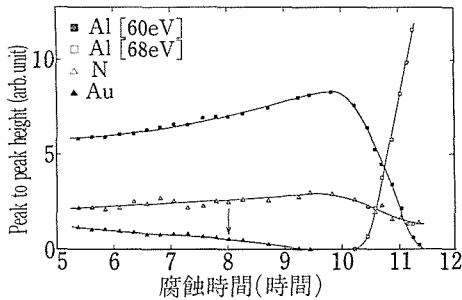


図5.1.3 AlN-Au 膜のオージェ電子分光法による深さ方向分析: 1×10^{-6} torr の Ar 中

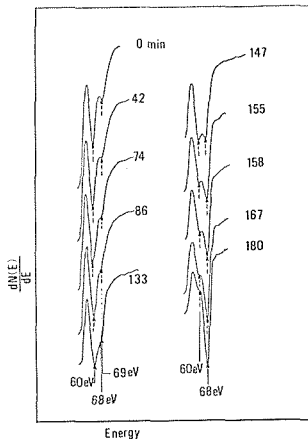


図5.1.4 下地AlとAlN-Au膜の界面近傍のオージェ電子ピーク, 時間の原点は図3の矢印の点

対しては感度補正をしていないので、縦軸はピークの高さがそのまま示されている。この図から下地 Al と複合膜の境界付近で、Au がほとんど観測されない程度まで減少しているのがわかる。図5.1.4 に境界付近でのエネルギー E に対する微分感度 dN/dE の測定結果を示した。時間についての原点は図5.1.3の矢印の点に対応している。Ar によるイオンエッチングが進むにつれて、69eV の Au のオージェ電子ピークが減少し、やがて完全に消えてしまう。但しそのときにも AlN 中の Al によるとと思われる 60eV のオージェ電子ピークはまだ観測できる。更にイオンエッチングが進むと、68eV のところに金属 Al からのオージェ電子ピークに対応するピークが現われ、その高さが増加するにつれて 60eV のピークは消滅している。アルミニウムからのオージェ電子のピーク位置が金属状態での 68eV の値から AlN 中で 60eV にずれて

いるのはケミカルシフトによるものであろう。Quinto⁸⁾らによって Al_2O_3 中での Al のケミカルシフトについて報告されている。 Al_2O_3 のエネルギーシフト量は約 16eV と報告されており、AlN での 8eV の倍になっている。 Al_2O_3 の場合そのケミカルシフトは Al と酸素のエネルギー準位間の相互遷移として説明されている。ところが AlN の場合には Vomichev⁹⁾ が軟 X 線の測定から求めた Al と窒素のエネルギー準位の組みあわせでは、8 eV の値を説明することはできない。この矛盾の生じる原因については、現在のところ良く分っていない。

AlN-Au 複合膜の厚さを多重反射干渉顕微鏡により求め、その値と 1 kHz での電気容量の測定から求めた値を一緒にすれば、この複合膜の誘電率を得ることができる。この結果得られた値は 11.3 で AlN 単体膜の 8.5¹⁰⁾ に比べると幾分か大きい。これは Au が粒子として膜中に分布しているためと思われる。

AlN-Pt 複合膜についても AlN-Au の場合と同様な手続きで作製した。Pt の場合も Au の場合と同様、Pt が孤立した粒子として AlN 中に分散しているのが確められた。粒子の大きさは Au に比べ幾分か小さかったが、本質的には Au の場合と同じであった。

5.1.2 Al-Nb-N 複合膜の構造と組成

Nb 金属板を放電陰極として用いて窒素中でグロー放電を行うと、一般には反応性スパッタリング過程により Nb の窒化物が基板上に堆積する。ところが基板上にあらかじめ、真空蒸着した Al 膜があると放電により活性化された窒素と Al 表面が反応して AlN の出来る過程が存在する。即ちこの方法で膜を作製すると、スパッタリングにより飛来した Nb 原子をとり込みながら AlN 膜が生長するといった可能性がある。実際に得られた膜の電子線回折像及び電子顕微鏡写真を図 5.1.5 に示した。ここに示した試料は基板温度が 360°C で作製したものであり、常温で作製した試料の電子線回折像は下地の Al 膜による回折線以外はハローしか観測出来なかった。Nb の窒化物は侵入型化合物であり、Nb と N との種々の割合の化合物が存在することが知られている¹¹⁾。図 5.1.5 の電子回折像から求めた d -値を、代表的な Nb 窒化物、Nb 酸窒化物及び AlN と共に表 5.1.1 に記

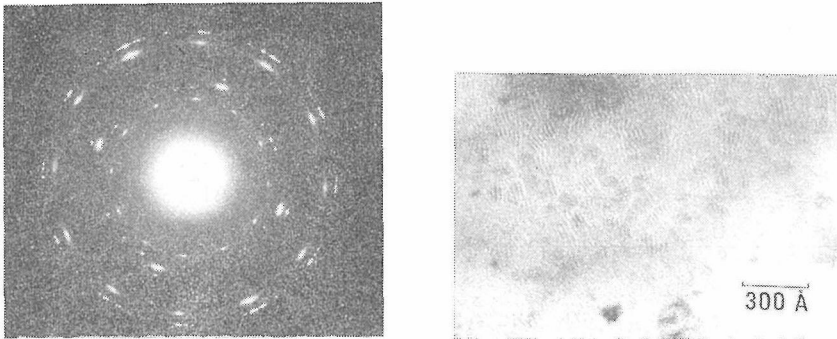


図5.1.5 Al-Nb-N膜の電子線回折像と電子顕微鏡写真，作製時の基板温度：360℃

表5.1.1 窒化ニオブ，酸窒化ニオブ，窒化アルミニウムと放電反応法によって得られた膜の d -値

実験値	Nb ₂ N (β) Hex. 3H	Nb ₄ N ₃ (γ) Tetra.	NbN (δ) Cub.	NbN _{0.9} O _{0.1} Cub.	Nb-N-O Cub.	AlN Hex.
2.675	2.646(100)					2.70 (100)
2.530		2.518(111)	2.536(111)	2.529(111)	2.57 (111)	
	2.497(002)					2.49 (002)
	2.336(101)					2.372(101)
2.183		2.191(200)	2.196(200)	2.190(200)	2.20 (200)	
		2.158(002)				
	1.816(102)					1.829(102)
1.547	1.527(110)	1.551(220)	1.553(220)	1.549(220)	1.56 (220)	1.557(110)
		1.538(202)				
	1.409(103)					1.414(103)
						1.348(200)
1.332		1.321(311)	1.324(311)	1.321(311)	1.33 (311)	1.320(112)
	1.304(200)	1.303(113)				

した。この表からわかるように、主に堆積した膜はNbN_{0.9}O_{0.1}(立方晶)に同定され得る。しかし $d=2.675$ の値だけはこの化合物に含まれない。この回折線は β -型の窒化Nb(六方晶)かあるいはAlNによるものと考えられる。しかし窒素のNbに対する割り合いからみると、 β -型はNb₂Nであり、かなりNb過剰である。またNbN_{0.9}O_{0.1}は δ -型のNbNに対応すると考えれば、それらの中間相として、 γ -型と呼ばれるNb₄N₃(正方晶)が存在するはずである。図5.1.5からはNb₄N₃に対応すると考えられる回折線は観測されておらず、結局 β -型のNb窒化物が生成したとは考えにくい。その結果と、後で述べるオージェ電子分光分析の結果とをあわせると、NbN_{0.9}O_{0.1}と共にAlNが生成していると結論することができる。図5.1.5(b)からこのNbN_{0.9}O_{0.1}は非常に小さい粒

径(約50Å)を持った多結晶体であることがわかる。

図5.1.6と図5.1.7に常温で作製した試料と基板

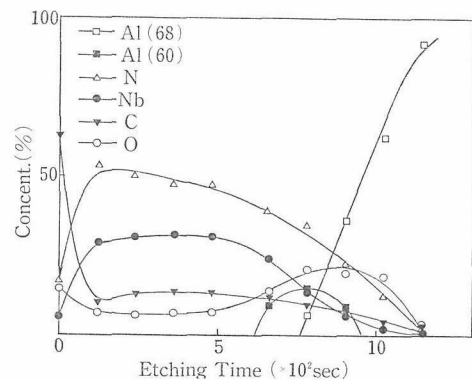


図5.1.6 Al-Nb-N膜のオージェ電子分光法による深さ方向分析，作製時の基板温度：常温

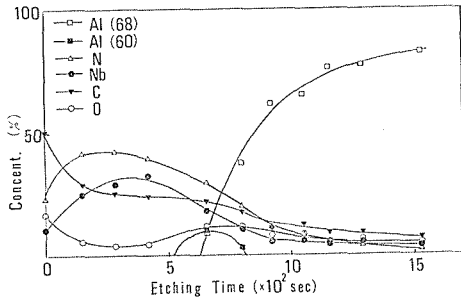


図5. 1.7 Al-Nb-N膜のオージェ電子分光法による深さ方向分析，作製時の基板温度：400℃

温度 400℃ で作製した試料のオージェ電子分光の深さ方向分析の結果を示した。これらの図からわかるように下地 Al と $\text{NbN}_{0.9}\text{O}_{0.1}$ 膜との境界領域に AlN 中の Al によると思われる 60eV のピークがあらわれている。このことから，電子線回折で確認された AlN 膜は $\text{NbN}_{0.9}\text{O}_{0.1}$ 膜が堆積する初期の段階で生成し，その膜中には C 及び O と共に Nb も含まれていることが認められた。図5.1.6と図5.1.7のいずれの場合にも C と O が不純物として存在している。基板を特に加熱しない試料（図5.1.6）の方が C の濃度が幾分低いようだが，オージェ電子分光法による定量分析にはまだ問題がある。C と O の混入は真空槽内の残留ガス成分として存在している一酸化炭素が供給源となっていると考えられる。また Al_2CO_3 は AlN と同じウルツ鉱型構造を有することから AlN 中には非常に取り込まれやすく，C と O は除去しにくい不純物である。しかし良質の半導体を得るためにはそれらの濃度を出来るだけ低くするような努力が払われる必要があり，今後に残された課題といえる。

5.2 薄膜の電気的性質

5.2.1 Al-(AlN, Au)-Au素子の電気的性質

サーメット薄膜の電気伝導は一般に金属粒子間のトンネル電流が支配的であるといわれている¹²⁾。Stratton¹³⁾によれば，トンネル電流は対称的なポテンシャル障壁に対して

$$I = I_0 \frac{(\pi C_{10} k T)}{\sin(\pi C_{10} k T)} \times 2 \sin h \left(\frac{C_{10}}{2} V \right) \exp(-b_{12} V^2) \quad \dots\dots(1)$$

であらわされる。ここで

$$I_0 = A \exp(-b_{10}) / (C_{10} k T)^2$$

$$A = 120 T^2 \text{ Amp/cm}^2$$

であり， C_{10} ， b_{10} ， C_{12} は定数， k はボルツマン定数， T は絶対温度である。Stratton や Simmons⁴⁾ は温度に依存する部分を展開して次式であらわしている。即ち

$$I(V, T) = I(V, O) \frac{(\pi C_{10} k T)}{\sin(\pi C_{10} k T)} \sim I(V, O) \left\{ 1 + \frac{1}{6} (\pi C_{10} k T)^2 \right\} \dots\dots(2)$$

常温で作製した AlN-Au 複合膜のある一定電圧での電流-温度特性を図5.2.1に示した。実線は実験データの点を元に

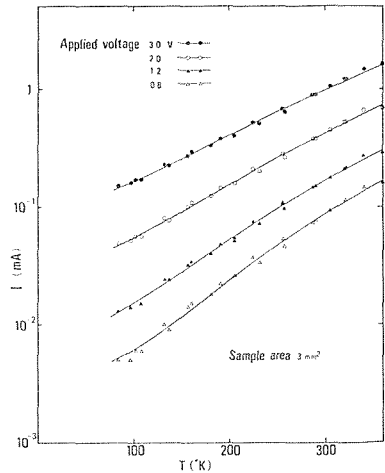


図5. 2.1 Al-(AlN, Au)-Au素子の電流-温度特性

$$I(T) = A + BT^2 + CT^4 \quad \dots\dots(3)$$

の式の係数を最小二乗法で求めた後，計算により求めた $I(T)$ の値を示したものであり，(3)式が実験結果をかなり良く説明しているのがわかる。(3)式は(1)式におけるトンネル電流の温度依存性の部分を展開して T^4 の項まで採用した式，即ち

$$I(V, O) \sim I(V, O)$$

$$\left\{ 1 + \frac{1}{6} (\pi C_{10} k T)^2 + \frac{7}{360} (\pi C_{10} k T)^4 \right\}$$

に対応している。このことは実験結果を説明するためには，(2)式の近似式でなく T^4 の項まで必要であることを示している。(3)式の A は $T = 0^\circ\text{K}$ でのトンネル電流 $I(V, O)$ に対応しており， $I(V, O)$ と V の関係を示したのが図5.2.2である。実線はやはり実験データの点を元にして，(1)式の係数を決めた後，(1)式から計算により求めた $I(V, O)$

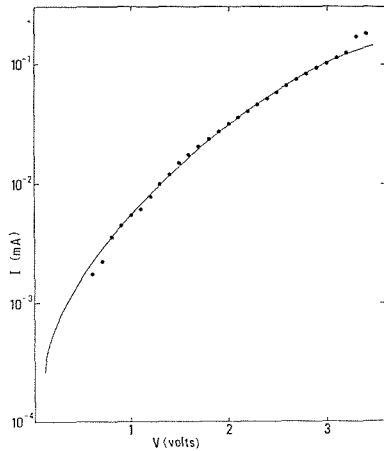


図5.2.2 Al(AIN, Au)-Au素子の電流-電圧特性

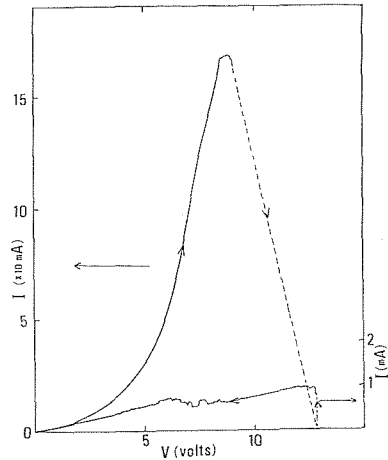


図5.2.3 Al-(AlN, Au)-Au素子の絶縁破壊

の値であり、これも実験結果を良く説明している。これらのことから常温で作製したAlN-Au複合膜の電気伝導は(1)式であらわされたトンネル電流が支配的であるということになる。そしてこのことは抵抗の温度依存性が小さいサーメット膜をAlN-Au複合系においても作り得る可能性があることを示差している。

次にこのような非常に微細なAuの粒子を含んだ複合膜の絶縁破壊現象は、金属-絶縁膜-金属のいわゆるM-I-M素子において発見されている負性抵抗現象との関連において興味ある問題である。薄膜サンドイッチ素子の負性抵抗現象についての詳細はHickmott¹⁵⁾その他^{16~17)}の報告にゆずるが、簡単に述べると次のようなものである。M-I-M素子を真空中に置きAuを正極として電圧を印加していくと、ある電圧で急に電流が増大する。これは非可逆の現象であり、一種の絶縁破壊が生じていると考えられる。この後電圧を下げると電流はある極大値を経て原点に戻る。これがフォーミングと呼ばれている過程であり、この後この試料は電圧の掃引に対して、電圧制御型の負性抵抗現象を示す。この現象の理論的な解釈はまだ完成されておらず、現在なお種々のモデルが提唱されている。これらのモデルを大別すると絶縁膜中に形成された不純物バンドにおける現象とする考え^{15), 16)}と、絶縁膜中に不均一に伝導部分(フィラメント)がフォーミング過程により生成され、この部分が破壊されたり、また形成されたりして負性抵抗現象を出現させている^{18~19)}とする立場に

わけることができる。ここで、Al-AlN-Au-Au素子の高い電圧でのふるまいは図5.2.3に示した。この絶縁破壊は膜を通して流れる電流のジュール熱によるものと考えられる。この破壊は完全に非可逆であり、その後も電圧の掃引に対して負性抵抗現象を観測することは出きなかった。この結果は絶縁膜中にAuの微粒子が存在することは負性抵抗現象を出現させるのに有利な働きをするものではないということを示している。すなわち上で述べたモデルのうち後者のモデルのようにフィラメントがジュール熱で破壊されたり、また形成されたりするといった単純なモデルでは、この現象を説明できず、その意味で前者のバンドモデルがより有力であろうと思われる。いずれにしてもM-I-M素子における負性抵抗現象の理論的な解明にはまだまだ多くの研究が必要である。

5.2.2 Al-(Al, Nb, N)-Au素子の電気的性質

Nb放電電極を使って作製した膜をAlとAu膜ではさんで、M-I-M型の素子にし、その電気的性質を測定した。測定は真空引きしたクライオスタット中で、2端子法により行った。このような素子の電流-電圧特性は3つの型に分類することができる(図5.2.4)。A型は抵抗値が非常に小さく、ほとんどオーム性であった。B型は低電圧領域ではA型と同様オーム性であったが、その抵抗値はA型に比べ1~2桁大きい。また高電圧領域ではオーム性からずれて電流は電圧の n 乗($n \geq 2$)で増加した。C型は低電圧領域で最も大きい抵抗値を示したが、電流は電圧と共に急激に増

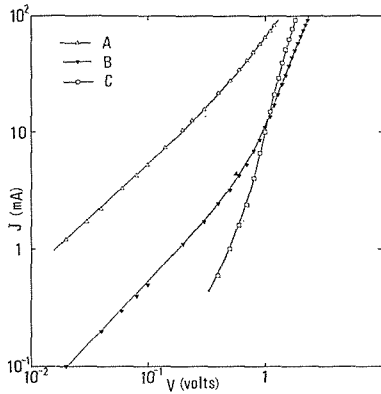


図5.2.4 Al-(Al-Nb-N)-Au素子の電流-電圧特性

加した。これらの特性は試料の作製条件に依存しており、中でも基板温度が最も大きく影響した。すなわち常温で作製した試料は一般にC型を示す傾向があり、基板温度をあげて作製したものはAあるいはB型の特性を示した。

C型において見られる急激な電流の増加はこの特性が薄いポテンシャル障壁を通してのトンネルもしくはショットキー電流によって支配されていることを示差している。C型の電流-電圧特性はショットキー電流としての $I \propto \log(\alpha \sqrt{V})$ の傾向を示したが、電流-温度特性は $\log(I/T^2) \propto 1/T^{20}$ の関係を示さなかった。一方膜抵抗と電圧の関係を示したのが図5.2.5である。実線は

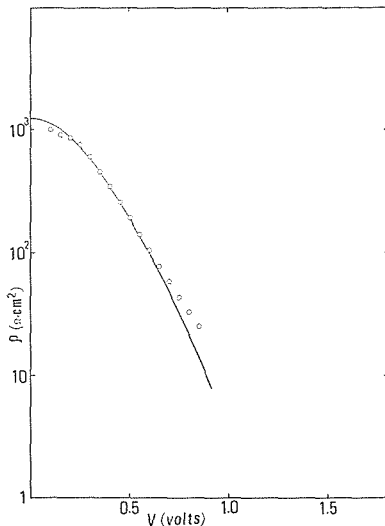


図5.2.5 Al-(Al-Nb-N)-Au素子の膜抵抗-電圧特性

Simmons²¹⁾が報告しているトンネル電流の式を用いて、ポテンシャル障壁の高さ0.9eV、その厚さ28.6Åとして計算した値であり、比較的良く実験結果を説明している。また電流-温度特性も、5.3.1の(3)式で説明できる関係を示した。このようにC型の特性を持つ試料では膜のどこかに薄い絶縁体の層が存在し、それが電流を制限していることを示している。この絶縁層は2.2で述べたように、下地AlとNbN_{0.9}O_{0.1}膜との境界領域に生成したAlN膜に対応していると考えるのがもっともらしい。

A及びB型の特性を持つ試料ではこのようなポテンシャル障壁が低くなって、そこでの伝導電子の注入は容易になっており、膜中に存在するようになった空間電荷が電流を制限するようになったと考えられる。Neugebauer²²⁾は不連続な金属粒子からなる薄膜において

$$I = AV + BV^n \quad \dots\dots(4)$$

といった電流-電圧特性が観測されたことを報告している。ここでA, B, nは温度には依存するが、電圧には依存しない定数である。B型の特性を(4)式によって整理すると非常に良く説明できる(図5.2.6)。(4)式の第一項はオーム性を示すものと考えられるが、第二項はRose²³⁾によって報告

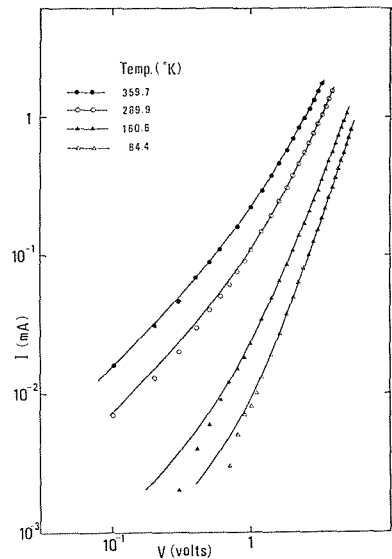


図5.2.6 Al-(Al-Nb-N)-Au素子のうちB型特性を示す試料の種々の温度での電流-電圧特性

された空間電荷制限電流に対応すると考えられる。即ち禁制帯中にトラップ準位がある分布を示して存在しているときの電流-電圧特性は

$$I \propto V^n \quad (n \geq 2)$$

ここで $n = (T + T_c)/T$ であり、 T_c は次式で定義された特性温度である。

$$n_i = n_{i0} \exp(E/kT_c)$$

n_i はあるエネルギー E でのトラップ密度であり、エネルギー E は伝導帯の底を原点としてとっている。そこで図 5.2.6 に示した試料において、各温度における n の値を最小二乗法から求め、それを温度に対してプロットしたのが図 5.2.7 である。

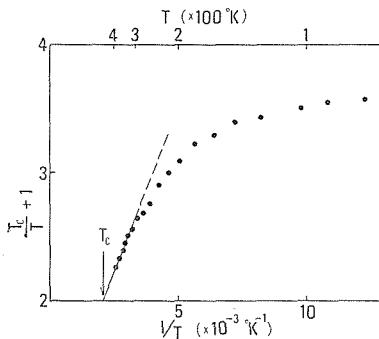


図5.2.7 図13における特性を $I = AV + BV^n$ としたときの n と温度との関係

n は $1/T$ に対して直線関係にあるはずであるが実験結果では、 $1/T$ が増加するにつれて飽和する傾向が見られる。 n と $1/T$ の直線部分の傾きから求めた T_c の値と、 $(T + T_c)/T = 2$ の関係から求めた T_c の値はいずれもほぼ 500°C で良い一致を示している。しかし n が $1/T$ に対して示した非直線性の原因が何であるかは現在のところでは良くわかっていない。

これまでの結果を総合して明らかになったことは、低い基板温度で作製した試料で観測された AlN によるポテンシャル障壁が、基板温度を上昇させて作製することでその高さが低くなるということである。これは AlN 中の不純物による効果と考えられるが電気的な性質にあらわれた基板温度による影響の大きさに比べ、オージェ電子分光による分析の結果には(図5.1.6と図5.1.7)、あまり明確な差異はみつからない。ただし、界面領域での酸素の濃度に幾分の差がみられるが、前にも述べたように、この段階でのあまり厳密な議論は適

当でない。適当な方法を採用すれば、AlN 中へ Nb をドーピングし半導体的なふるまいを持たせ得ると可能性があるというのが、ここでの結論である。

5.3 まとめ

この章では窒素中でのグロー放電法によって種々の窒化物薄膜を作製し、それらの構造、組成と電気的性質との関係について報告した。結論としては、AlN-Au 又は AlN-Pt 膜は IC 等の抵抗体用のサーメット膜として利用できる可能性を持っているということである。その際、基板温度とか放電陰極の表面上における Au/Al の面積比を適当に選ぶことにより、種々の特性を有する膜を容易に作製することができる。ただし、膜の安定性、くり返し精度等を更に良くするためには、残留ガス成分の一層の制御が必要である。このことは AlN 中への不純物ドーピングといった立場での膜作製の場合にも言えることであり、特に一酸化炭素の分圧を更に低くするよう、制御する必要がある。

大きなエネルギー禁制帯を持った窒化物の半導体化に成功すれば、非常に広い範囲での応用が期待される。しかし窒化物の長所である化学的、熱的安定性が逆に不純物を充分制御してドーピングといったことを困難にしている。しかし、不純物をドーピングしながら膜を作製していくといった手法で半導体化に成功すれば、その波及効果は非常に大きい。一般的に比べて窒化物の研究はまだ遅れている。薄膜においても、その事情は同じであり、基礎データの積み重ね等今後の研究に待つところが非常に多いのが現状である。

参考文献

- 1) Jože Gasperič and Boris Navinšek: Thin Solid Films 36 353 (1976).
- 2) J. F. Henrickson, G. Krauss, R. N. Tauber and D. J. Sharp: J. Appl. Phys. 40 5006 (1969).
- 3) D. E. Lood: J. Appl. Phys. 38 5087 (1967).
- 4) A. A. Milgram and C. S. Lu: J. Appl. Phys. 39 4219 (1968).
- 5) 無機材質研究所研究報告書第4号 (1973).
- 6) 無機材質研究所研究報告書第13号 (1977).
- 7) Y. Uemura and M. Iwata: Thin Solid Films 78 L55 (1981).

- 8) D. T. Quinto and W. D. Robertson: Surf. Sci. 27 645 (1971).
- 9) V. A. Vomichev: Sov. Phys. Solid St. 10 597 (1968).
- 10) J. Akasaki and M. Hashimoto: Solid State Commun. 5 851 (1967).
- 11) G. Brauer: J. Less-Commun Metals 2 131 (1960).
- 12) Z. H. Meiskin: Physics of Thin Films Vol. 8 (New York: Academic Press) pp. 99-168(1975).
- 13) R. Stratton: J. Phys. Chem. Solids 23 1177 (1962).
- 14) J. G. Simmons: J. Appl. Phys. 35 2655 (1964).
- 15) T. W. Hickmott: J. Appl. Phys. 33 2669 (1962).
- 16) J. G. Simmons and R. R. Verderber: Proc. Roy. Soc. A301 77 (1967).
- 17) Y. Uemura, K. Tanaka and M. Iwata: Thin Solid Films 20 11 (1974).
- 18) G. Dearnaley, D. V. Morgan and A. M. Stonham: J. Non-Cryst. Solids 4 593 (1970).
- 19) J. E. Ralph and J. M. Woodcock: J. Non-Cryst. Solids 7 236 (1972).
- 20) P. R. Emtage and W. Tantraporn: Phys. Rev. Letters 8 267 (1962).
- 21) J. G. Simmons: Handbook of Thin Film Technology Chapter 14 (New York: Mc Graw-Hill) pp. 1-50 (1970).
- 22) C. A. Neugebauer and M. B. Webb: J. Appl. Phys. 33 74 (1962).
- 23) A. Rose: Phys. Rev. 97 1538 (1955).

6. 関連化合物に関する研究

共有結合性の大きい化合物の典形として Si_3N_4 と共に SiC の焼結を 1.1 項で述べた特別研究で検討したが、この過程で副次的に得られたデータをここにとりまとめた。 $\text{SiC}-\text{Al}_4\text{C}_3-\text{B}_4\text{C}$ 系で得られる化合物の構造、および SiC の粒界構造とエネルギーに関する予備的な検討結果が記されている。

6.1 $\text{SiC}-\text{Al}_4\text{C}_3-\text{B}_4\text{C}$ 系化合物の合成と構造¹⁾

B_4C や AlB_2 と言ったボロン化合物が SiC 焼結体の緻密化に非常に有効であることが報告されている²⁻⁴⁾。この観点に立って、我々が $\text{SiC}-\text{Al}_4\text{C}_3-\text{B}_4\text{C}$ 系の相関係を調べていた過程で⁵⁾、新しい化合物としての $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ を見い出した¹⁾。

原料としての Al_4C_3 及び B_4C 粉末 (いずれも Alfa Products 社製, 100mesh 以下) が用いられた。これらを $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ の組成になるように配合し、グラファイトの容器に入れて 50°Cmin^{-1} の昇温速度で 1800°C まで Al 雰囲気中で加熱した。これと並行して、 Al と B と C を直接配合することにより $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ の合成も試みた。すなわちアルミニウム粉末 (99.99% 純度, Pure Chemistry 社製)、ボロン粉末 (99.7% 純度, Herman C. Stark 社製) 及びカーボン (灰分 10ppm 以下, 日本カーボン社製) が出発原料として用いられた。これらを $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ 組成に配合し、アルゴン雰囲気中で 1400°C まで加熱し、15 分間この温度に保持した。 Al と B がそれぞれ C と反応して Al_4C_3 及び B_4C の生成するためである。その後、この温度から更に昇温を続け 1830°C で 30 分間保持した。こうした加熱処理を通じて $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ の粉末試料が合成された。一方、単結晶試料の合成方法は次の通りである。すなわち Al , B , C の粉末を $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ 組成に配合し、 1400°C に 15 分間保持した後、一挙に 2000°C にまで昇温し、その後、 3°C/min の速度で 1820°C まで徐冷を行った。この徐冷操作により (0001) 面のよく発達した黄色の透明な平均 $0.2 \times 0.2 \times 0.02\text{mm}$ 寸法の単結晶が成長した。得られた単結晶は X 線カメラ法にて調べ、 $a = 5.90\text{\AA}$, $b = 5.90\text{\AA}$, c

$= 15.9\text{\AA}$ の格子定数及び、その消滅則からの可能な空間群としての $P6_3cm$, $P\bar{6}c2$, $P6_3/mc$ を決定した。図 6.1.1, 図 6.1.2 には $\text{MoK}\alpha$ を用いたプリセッション写真の $h0l$ 及び $h1l$ 網面の回折パターンが示されている。この写真から明らかな如く、 $00l \pm 30l$, $\pm 60l$, $11l$, $41l$, $21l$ 及び $51l$ の回折パターンは、他の回折線よりも遥かに強い。つまりこの強い回折斑点のみに着目すると $a = 3.41\text{\AA}$, $b = 3.41\text{\AA}$, $c = 15.9\text{\AA}$ のサブセルからのこの結晶構造が構成されていることが予測出来る。このサブセルと超格子との関係は図 6.1.3 に示されている。超格子はサブセルの 3 倍の大きさを有し、

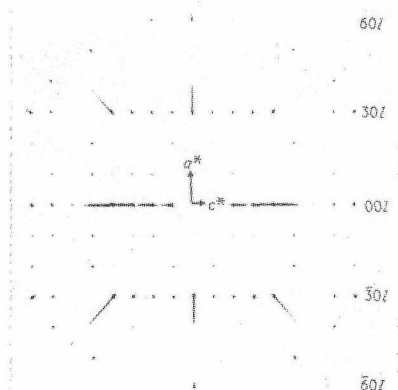


図 6.1.1 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ 単結晶のプリセッション写真 $h0l$ の回折パターンを示す

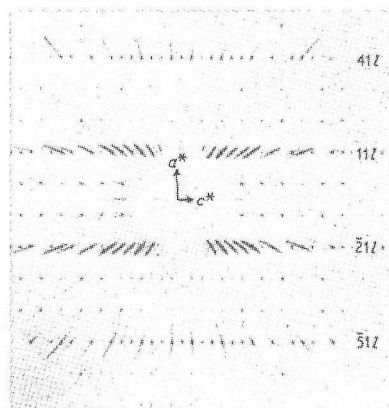


図 6.1.2 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ 単結晶のプリセッション写真 $h1l$ の回折パターンを示す

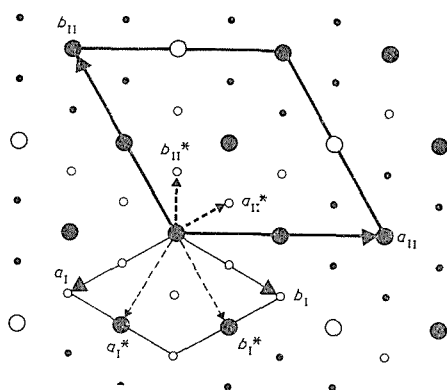


図6.1.3 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ の0001の回折パターン

サブセルと超格子は夫々Ⅰ, Ⅱの添字にて区別してある. 白丸は $l \neq 2n$ の時に消滅する点列である.

お互いに類似した3個のサブセルが集合して $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ の結晶構造を組立てていることが判った.

一方, $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ の粉末X線回折データは $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて $1^\circ/4\text{min}$ のスキニングスピードにて 2θ を測定した. 表6.1.1には $10^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ の範囲での回折反射の指数, 面間隔, X線回折強度が与えられている. 試料の格子定数は, 反射の重なり合わない. 強度の強い反射を選んで, これを最小二乗法によって精密化を行った. こうして得られた格子定数は次の通りである. $a = 5.906 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $b = 5.906 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $c = 15.901 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $V = 480.43 \pm 0.03 \text{ \AA}^3$.

$\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ に近いデータとしては, Matkovich等の $\text{Al}_4\text{B}_{1-3}\text{C}_4$ が報告されているが⁶⁾, これらの粉末X線回折パターンは我々の報告している $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ のそれとは明らかに違っている. 一方Matkovich等は $\text{Al}_4\text{B}_{1-3}\text{C}_4$ に示されたごとく, ボ

表6.1.1 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ の粉末X線回折データ

hkl	dc	$2\theta_o$	$2\theta_c$	I_o
002	7.951	11.12	11.119	53
004	3.975	22.35	22.345	24
110	2.953	30.24	30.236	36
111	2.904	30.77	30.766	100
006	2.650	33.80	33.793	43
113	2.580	34.75	34.743	32
114	2.371	37.93	37.920	65
115	2.164	41.70	41.700	14
008	1.988	45.61	45.601	40
116	1.972	45.97	45.972	18
117	1.801	50.66	50.654	28
300	1.705	53.70	53.710	76
302	1.667	55.03	55.034	3
304	1.567	58.87	58.883	6
119	1.516	61.05	61.064	11
221	1.470	63.19	63.184	10
306	1.434	64.98	64.981	12
223	1.422	65.57	65.570	4
310	1.419	65.76	65.765	1
224	1.384	67.62	67.621	11
225	1.339	70.23	70.214	3
1111	1.298	72.78	72.776	8
308	1.294	73.07	73.051	27
226	1.290	73.32	73.329	17
227	1.238	76.94	76.946	5
1112	1.209	79.14	79.154	8
5 $\bar{1}$ 1	1.114	87.53	87.534	7
413	1.092	89.67	89.686	2
414	1.075	91.57	91.569	8
417	1.002	100.50	100.50	3
1115	0.998	101.07	101.07	3
2212	0.986	102.70	102.71	5
330	0.984	102.96	102.97	10
419	0.944	109.41	109.42	3
2213	0.942	109.70	109.71	3

表6.1.2 1,830℃における Al_4BC_4 , $\text{Al}_4\text{B}_2\text{C}_4$, $\text{Al}_4\text{B}_3\text{C}_4$ の化学反応

出発物質の化学組成	X線で検べた反応生成物	1,830℃での化学反応
$\text{Al}_4\text{B}_1\text{C}_4$	$\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ graphite Al_4C_3	$4(\text{Al}_4\text{B}_1\text{C}_4) \rightarrow \text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7 + 3\text{C} + 2\text{Al}_4\text{C}_3$
$\text{Al}_4\text{B}_2\text{C}_4$	$\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ graphite	$2(\text{Al}_4\text{B}_2\text{C}_4) \rightarrow \text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7 + \text{C}$
$\text{Al}_4\text{B}_3\text{C}_4$	$\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ graphite B_4C	$4(\text{Al}_4\text{B}_3\text{C}_4) \rightarrow 2(\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7) + \text{graphite} + \text{B}_4\text{C}$
$\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$	$\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$	

ロンの広い固溶領域の存在を報告している。そこでこうした固溶領域を確認する為に Al_4BC_4 , $\text{Al}_4\text{B}_2\text{C}_4$, $\text{Al}_4\text{B}_3\text{C}_4$ の各組成に原料を調合し、これらを 1830°C に加熱して $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ の場合と同じく熱処理を加えた。こうして作られた試料を粉末X線回折法にて調べたところ、次のような事実が判明した。即ち、出発原料が $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ からグラファイト寄りに少しずれている場合、反応生成物は $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ とグラファイトであった。出発原料が Al_4C_3 側に少しずれていると、反応生成物は $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ と Al_4C_3 であり、出発原料が B_4C 側に少しずれると生成物は $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ と B_4C であることが分った。又、 Al_4BC_4 組成の出発原料からは $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ が生成し、それに少量のグラファイトと Al_4C_3 が生成した。 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{C}_4$ からは、 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ と、極く少量のグラファイトが生成し、 $\text{Al}_4\text{B}_3\text{C}_4$ からは $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ と、わずかな量の B_4C 及びグラファイトが生成している。これらの実験結果は表6.1.2にまとめられている。更に、 Al_4BC_4 , $\text{Al}_4\text{B}_2\text{C}_4$, $\text{Al}_4\text{B}_3\text{C}_4$ のそれぞれから生成した $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ は、いずれも同じX線回折パターンを示し、回折線の回折角度も互いに変化が認められなかった。こういう実験事実から、 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ 近辺の反応生成物としては、 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ が唯一のものであり、Matkovichの言うようなボロンの広い固溶領域は存在しない事が分った。

参 考 文 献

- 1) Z. Inoue, H. Tanaka, Y. Inomata, *J. Mat. Sci.* 15, 3036 (1980).
- 2) S. Prochazka and R. M. Scanlan, *J. Amer. Ceram. Soc.* 58, 72 (1975).
- 3) S. Prochazka and R. J. Charles, *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 52, 885 (1973).
- 4) Y. Murata and R. H. Smoak, *Proceedings of the International Symposium on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics, Hakone, 1978*, edited by S. Somiya and S. Saito (Association for Science Documents Information, Tokyo, 1979) p. 382.
- 5) Y. Inomata, H. Tanaka, Z. Inoue and H. Kawabata, *J. Ceram. Soc. Jap.* 88, 353 (1980).
- 6) V. I. Matkovich, J. Conomy and R. F. Giese, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 2337 (1964).

6.2 $\alpha\text{-Al}_4\text{SiC}_4$ 及び $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ の合成及び結晶構造

Al_4SiC_4 に α , β 型の存在することが Barczak により 1961 年に報告されている¹⁾, その後 Schneider によって 1978 年に $\alpha\text{-Al}_4\text{SiC}_4$ の粉末 X 線回折パターンに指数づけがなされた²⁾. 我々の研究においては、上記の α , $\beta\text{-Al}_4\text{SiC}_4$ 以外の新しい化合物 $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ を発見し^{3~5)}, その化合物についてのキャラクター化が X 線回折手段によって行われた。以下には $\alpha\text{-Al}_4\text{SiC}_4$ 及び $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ の合成及び X 線結晶学的データを記述すると共に⁶⁾, その結晶構造についても報告を行うものである⁷⁾.

試料の合成は次のような手順でなされた。原料としては $\beta\text{-SiC}$ 粉末 (揖斐川電工(株)社製, 純度 $>99.9\%$, 粒径 $3\mu\text{m}$, 酸素含有量 $<0.2\%$ 重量%) 及び Al_4C_3 粉末 (Alfa Products 社製, $<100\text{mesh}$ 粒径) が用いられた。これらの原料をまず初めに Al_4SiC_4 の組成となるように調合し、ポリエチレンボールミルにて混合した後、グラファイト製の容器に入れてアルゴン雰囲気中にて 2000°C に加熱した。 2000°C で数分間保持した後、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の冷却速度にて徐冷し、 1900°C に達したら電源を断って室温まで自然冷却を行った。この場合、冷却後の重量減は約 3% であった。一方、 $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ 組成の混合原料も、同じくグラファイト製容器にてアルゴン気流中 1970°C に加熱し、電源を断って自然冷却した。冷却後グラファイト容器の周辺には淡黄色の非常に細かな薄片状結晶が成長していたが、それらは主として $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ であり、わずかに Al_4SiC_4 結晶も混じっていた。 $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ 結晶の合成に際しては、 1970°C からの急冷が大事である。即ち 1970°C から 1900°C までの温度領域では、ゆるやかな徐冷を行うと $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ の代りに Al_4SiC_4 と SiC とが析出してくる。

こうして得られた $\alpha\text{-Al}_4\text{SiC}_4$ 及び $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ のそれぞれの単結晶をプリセッションカメラにて調べ、それらの結晶学的データを集めた。 $\alpha\text{-Al}_4\text{SiC}_4$ の場合、淡黄色の $0.2 \times 0.2 \times 0.02\text{mm}$ の板状結晶を選んでそれを単結晶 X 線回折実験の試料とした。X 線カメラ法より得られたデータは次の通りである。結晶単位胞は、 $a = b = 3.27\text{\AA}$,

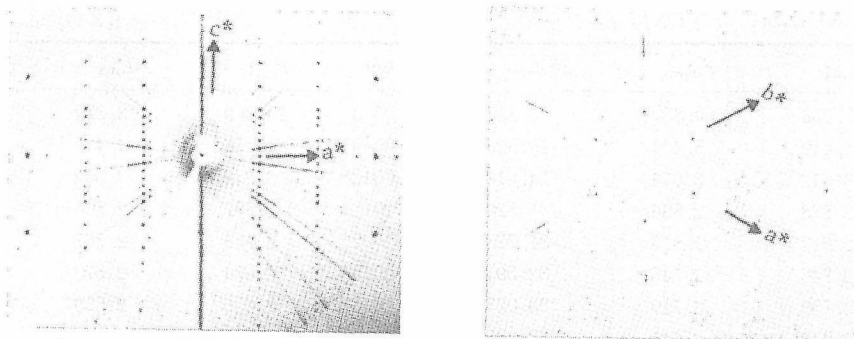


図6.2.1 α - Al_4SiC_4 のプリセッション写真，左は $h0\ell$ 右は $hk2$ の回折パターンを示す

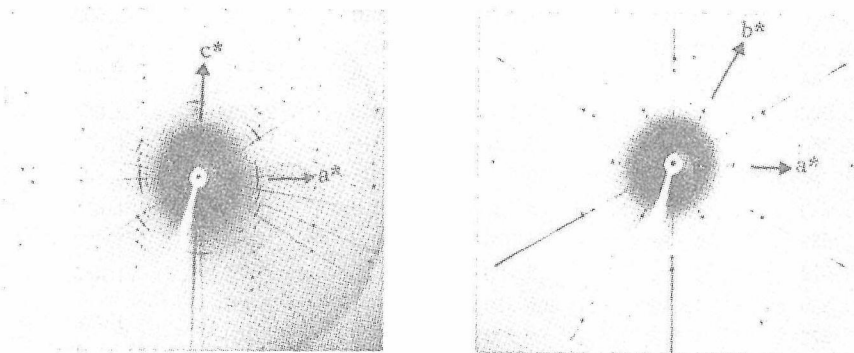


図6.2.2 $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ のプリセッション写真，左は $h0\ell$ 右は $hk0$ 回折パターンを示す

$c = 21.63\text{\AA}$ の六方晶系であり，回折点の消滅則及び対称性から，この試料の空間群は $P6_3mc$ 又は $P6_3/mmc$ のいずれかであることが判明した．図6.2.1に Al_4SiC_4 のプリセッションカメラにより得た $h0\ell$ 及び $hk2$ の回折パターンを示しておく．一方， $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ は非常に小さな単結晶でしか析出しなかったが，顕微鏡下で $0.1 \times 0.1 \times 0.02\text{mm}$ の結晶を選び，それを単結晶X線回折実験の試料とした．その結果， $a_0 = 13.5\text{\AA}$ ， $\alpha = 13.83^\circ$ の菱面体晶系であることが判明した．この試料のプリセッション写真の $h0\ell$ 及び $hk0$ 回折パターンを図6.2.2に示しておく．X線回折パターンに見られる消滅則より，この結晶の空間群は $R3m$ 又は $R3\bar{m}$ であることが判明した．先にも記述した如く， $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ は我々が初めてその存在を明らかにした新化合物であり，菱面体晶系のこれを六方晶系の結晶軸に取り直して概存の Al_4SiC_4 の結晶格子と比較すると図6.2.3のような関係になる．つまり Al_4SiC_4 のほぼ2倍の c 軸長を持つ $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ の結晶格子と見なすことが出来る．

次に Al_4SiC_4 及び $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ 両化合物の粉末X線回折データを得たので，カメラ法にて得られた結

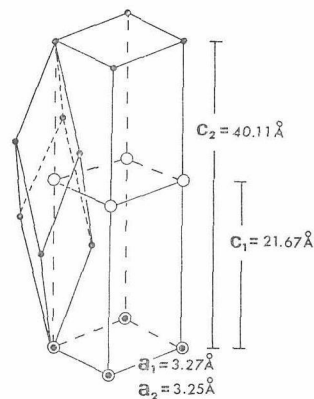


図6.2.3 α - Al_4SiC_4 (白丸)と $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ (黒丸)による結晶格子の比較図

晶学的データをもとに，これら粉末回折線の指数づけを行った．粉末データは， $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて，スキャンングスPEEDを $1^\circ/4\text{min}$ とし， $5^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ の範囲で回折角度 2θ と回折強度 I_0 を測定したものである．表6.2.1，6.2.2に Al_4SiC_4 及び $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ それぞれの指数， d 値， 2θ が与えられている．更に，これらの指数づけられた回折線の内，

表6.2.1 α - Al_4SiC_4 の粉末X線回折データ

hkl	d_{calc}	d_{obs}	$2\theta_{\text{obs}}$
00 2	10.838	10.859	8.135
00 4	5.419	5.424	16.328
00 6	3.612	3.614	24.610
10 0	2.838	2.836	31.520
10 1	2.814	2.813	31.778
10 2	2.746	2.745	32.591
00 8	2.709	2.710	33.025
10 3	2.642	2.641	33.908
10 4	2.514	2.515	35.670
10 5	2.376	2.374	37.869
10 6	2.232	2.231	40.395
0010	2.168	2.168	41.625
10 7	2.092	2.092	43.210
10 8	1.960	1.960	46.291
10 9	1.836	1.836	49.613
1010	1.723	1.722	53.135
11 0	1.639	1.638	56.090
1012	1.524	1.524	60.720
20 1	1.416	1.416	65.900
20 4	1.373	1.373	68.270
20 5	1.349	1.349	69.65
20 6	1.321	1.321	71.340
1110	1.307	1.307	72.208
20 9	1.223	1.223	78.080
2012	1.116	1.116	87.278
0020	1.084	1.084	90.600
21 1	1.071	1.071	91.938
21 4	1.052	1.052	94.125
21 6	1.028	1.028	97.00
21 9	0.980	0.980	103.62
30 0	0.946	0.946	109.02

指数の重ならない強度の割合に強い回折線を選び、それらを最小二乗法にかけて格子定数を精密化した。その結果、 Al_4SiC_4 に対しては $a = b = 3.2771 (\pm 0.001) \text{ \AA}$, $c = 21.676 (\pm 0.002) \text{ \AA}$, $V = 201.60 (\pm 0.002) \text{ \AA}^3$ と言う結果を得た。 $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ に対しては、それを前述の如き六方格子に変換して、それを精密化した。その結果、 $a = b = 3.2512 (\pm 0.002) \text{ \AA}$, $c = 40.1078 (\pm 0.0027) \text{ \AA}$, $V = 307.14 (\pm 0.044) \text{ \AA}^3$ の値を得た。

次に Al_4SiC_4 の単結晶を用いて、 $\text{MoK}\alpha$ 線による四軸X線自動回折計での三次元X線回折反射データを測定した。回折角度 $2\theta \leq 110^\circ$ の範囲においてnon-zeroの独立な反射281個を拾い、これに

表6.2.2 $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ の粉末X線回折データ

hkl	d_{calc}	d_{obs}	$2\theta_{\text{obs}}$
00 3	13.369	13.379	6.606
00 9	4.456	4.455	19.906
0012*	3.342	3.352	26.648
10 1	2.807	2.806	31.833
10 $\bar{2}$	2.788	2.787	32.073
0015	2.674	2.672	33.485
10 $\bar{5}$	2.656	2.656	33.710
10 7	2.527	2.527	35.494
10 $\bar{8}$	2.455	2.454	36.571
1010	2.304	2.303	39.053
1011}	2.228	2.227	40.447
0018}			
1013	2.080	2.080	43.476
1016	1.872	1.872	48.586
1017	1.808	1.808	50.421
11 0	1.625	1.625	56.567
1022	1.530	1.530	60.442
1023	1.483	1.483	62.603
20 $\bar{1}$	1.407	1.406	66.450
20 2	1.404		
1115	1.389	1.388	67.410
20 5	1.387		
20 8	1.355	1.354	69.328
1026	1.353		
2010	1.328	1.328	70.881
2011}	1.313	1.313	71.822
1118}			
2013	1.281	1.277	74.215
1028	1.277		
2016	1.227	1.227	77.734
2017	1.209	1.209	79.157
1032	1.145	1.145	84.549
2022}	1.114	1.114	87.465
0036}			
2023}	1.095	1.095	89.365
21 1}			
21 $\bar{2}$	1.064	1.062	92.906
1035}	1.063		
21 $\bar{8}$	1.061	1.041	95.448
2026}	1.041		
2110}	1.028	1.028	96.979
0039}			
2116	0.980	0.980	103.684
1040	0.945	0.945	109.261

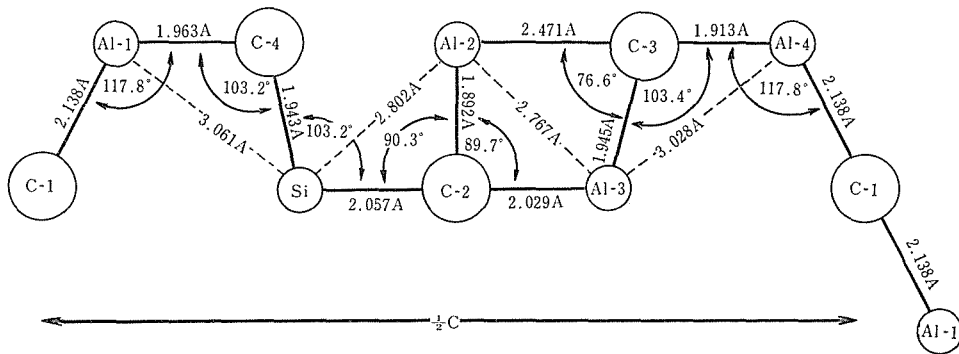
* 印はグラファイトの影響を受けた回折線

表6.2.3 α -Al₄SiC₄の原子座標値

原子	位置	x	y	z
Si	2(a)	0	0	0
Al-1	2(b)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.8890(5)
Al-2	2(b)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.0953(17)
Al-3	2(a)	0	0	0.1885(2)
Al-4	2(b)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.2976(4)
C-1	2(a)	0	0	0.8430(11)
C-2	2(a)	0	0	0.0949(13)
C-3	2(b)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.2093(11)
C-4	2(b)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.9796(11)

表6.2.4 α -Al₄SiC₄の温度因子

原子	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Si	262(68)	β_{11}	7(1)	$\beta_{11/2}$	0	0
Al-1	256(62)	β_{11}	7(1)	$\beta_{11/2}$	0	0
Al-2	50(20)	β_{11}	36(2)	$\beta_{11/2}$	0	0
Al-3	99(52)	β_{11}	1(1)	$\beta_{11/2}$	0	0
Al-4	61(39)	β_{11}	0(1)	$\beta_{11/2}$	0	0
B						
C-1	4918(869)					
C-2	3992(1044)					
C-3	8972(3836)					
C-4	9319(3756)					

図6.2.4 α -Al₄SiC₄の結晶構造

X線結晶解析用補正を加えて、通常の手法により結晶構造の解析を実行した。解析を始めるに当たって、Al₅C₃Nの原子座標を参考にしつつ解析の作業を進めた。その結果、得られた非対称単位の中の原子座標が表6.2.3に示されている。解析した結果の異方性温度因子は表6.2.4に与えられている。結晶構造解析終了時点での最終のR値は0.051であった。単位胞内の全原子は特殊位置(3*m*)上に在るので、(110)面内で全原子の位置を図示することが出来る。図6.2.4には、こうして得られたAl₄SiC₄の非対称単位内の原子が示されている。

参考文献

- 1) V. J. Barczak, *J. Amer. Ceram. Soc.* 44, 274 (1961).
- 2) G. Schneider, "Gleichgewichtsuntersuchungen im System Si, Al, Be/C, N" (Doctralthesis at Stuttgart University, 1978) p. 45.
- 3) Y. Inomata, H. Tanaka, Z. Inoue and H.

Kawabata, *J. Ceram. Soc. Japan* 88 [6] 353 (1980).

- 4) Z. Inoue, Y. Inomata, H. Tanaka and H. Kawabata, *J. Mater. Sci.* 15, 255 (1980).
- 5) 井上善三郎, 猪股吉三, 田中英彦, 川端治雄, 第24回人工鉱物討論会(1979, 仙台)要旨集P73~74
- 6) Z. Inoue, Y. Inomata, H. Tanaka and H. Kawabata, *J. Mater. Sci.* 15, 575 (1980).
- 7) 井上善三郎, 沢田俊幸, 猪股吉三, 田中英彦, 日本鉱物学会 (1980年, 京都) 要旨集p.A-1

6.3 Al₄C₃(SiC)_nの結晶化学

前節において、Al₄C₃とSiCの反応による生成物としてAl₄SiC₄¹⁾及びAl₄Si₂C₅^{2,3)}に関する合成及び結晶構造の報告を行った。本節においては、この化合物がAl₅NC₃及びAl₆N₂C₃に類似した結晶構造であることに着目し、これらを結晶化学的立場⁴⁾から考察することにする。

まず初めにSiC⁵⁾とAlN⁶⁾とを比較してみよう。この両者には次のような類似点がある。(i)原子M

(ここではSi又はAl原子を意味する)は原子X (C又はN原子を意味する)と四面体配位の SP^3 型結合をしている。(ii)SiCやAlNはこの MX_4 四面体を隅共有して、両者ともウルツ鉱型構造を作る。(iii)これらの SiC_4 又は AlN_4 四面体は互いにほぼ同じ大きさの寸法である。

所で $Al_4C_3(AlN)_n$ は、 Al_2C_2 、AlN及び Al_2C 層という三種類の層から成立つ化合物であり^{7,8)}、六方対称性を有するこれらの層が交互に $[0001]$ 方向に重なり合って一連の結晶構造を作っている。 Al_5C_3N の場合には、 Al_2C 、AlN及び Al_2C_2 層が重なったものであり、 $Al_6C_3N_2$ の場合には、AlN、 Al_2C 、AlN及び Al_2C_5 層がこの順序で c 軸方向に積み重なって結晶構造が成り立っている。図6.3.1にこの両者の結晶構造を図示した。表6.3.1には

Al_5C_3N 、 $Al_6C_3N_2$ 、 Al_4SiC_4 及び $Al_4Si_2C_5$ の空間群、格子定数及びMX層の平均層間隔を示した。この表からも明らかな如く、 Al_5C_3N と Al_4SiC_4 及び $Al_6C_3N_2$ と $Al_4Si_2C_5$ は互いに非常に近似した値をもっていることが判る。

上述の如き AlN_4 四面体と SiC_4 四面体の類似性及び $Al_4C_3(AlN)_n$ と $Al_4C_3(SiC)_n$ の結晶単位胞の類似性を考慮に入れると、 $Al_4C_3(SiC)_n$ の結晶構造は $Al_4C_3(AlN)_n$ のそれに近いことが予想出来るようになる。そこで、 Al_5C_3N 及び $Al_6C_3N_2$ の各AlN層の所にSiC層を入れ換えてX線回折強度 I_C を計算し、それらと Al_4SiC_4 及び $Al_4Si_2C_5$ から得られたX線回折強度の実測値 I_0 とを比較してみた。それらが表6.3.2及び表6.3.3に示されている。この表からも明らかな如く、計算値 I/I_C と

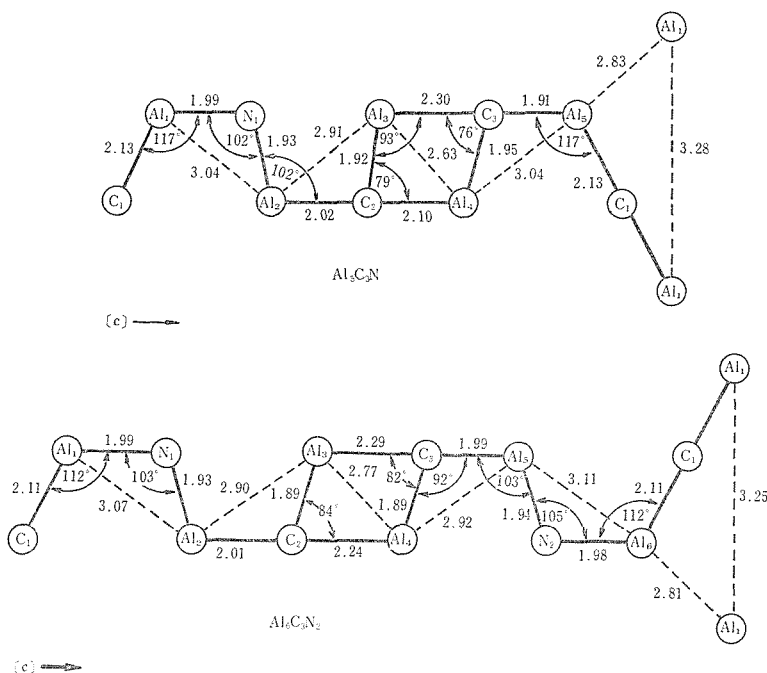


図6.3.1 Al_5C_3N と $Al_6C_3N_2$ の結晶構造図

表6.3.1 $Al_4C_3(SiC)_n$ と $Al_4C_3(AlN)_n$ の類似性

化学式	Z	空間群	単位格子胞		c/a	平均層間 距離(Å)
			a	c		
Al_4C_3AlN	2	$P6_3mc$	3.281	21.67	6.605	2.167
Al_4C_3SiC	2	$P6_3mc$	3.2771	21.676	6.614	2.168
$Al_4C_3(AlN)_2$	3	$R\bar{3}m$	3.248	40.03	12.33	2.224
$Al_4C_3(SiC)_2$	3	$R\bar{3}m$	3.2512	40.108	12.34	2.228

表6.3.2 α - Al_4SiC_4 の粉末X線回折データ

hkl	I/I_0	I/I_c
00 2	6	5.0
00 4	3	3.4
00 6	15	11.3
10 0	21	13.2
10 1	100	100.0
10 2	28	29.7
00 8	13	7.4
10 3	16	17.0
10 4	28	32.2
10 5	53	64.9
10 6	66	75.2
0010	71	54.6
10 7	5	6.3
10 8	5	5.3
10 9	35	39.0
1010	1	1.9
11 0	71	97.0
1012	26	29.7
20 1	5	8.6
20 4	4	6.5
20 5	7	10.8
20 6	8	12.8
1110	35	54.9
20 9	5	8.3
2012	5	9.4
21 4	2	2.8
21 6	5	5.7
21 9	5	4.4
30 0	7	16.9

実測値 I/I_0 とがかなり良く一致していることが判明した. こうした実験事実から, $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{SiC})_n$ の結晶構造は $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{AlN})_n$ の結晶構造中の AlN の所に SiC を入れ換えて出来る構造にはば間違いないことが判ってきた. 事実, 前節で記述した如く, こうした予測にもとづいて4軸X線回折計の測定データを Al_4SiC_4 に関して集め, 通常の結晶構造解析の計算を行って得られた結果がこの予測の正しい事を証明した. Al_4SiC_4 の結晶構造解析の結果から得られた原子間結合距離及び原子間結合角度をそれぞれ表6.3.4, 表6.3.5に示した. これらの値と図6.3.1とを比較すると明らかな如く, AlN と SiC が互いに置換することによっても, 両者の結合距離, 結合角度がわずかに歪む程度で, 結晶構造の骨組は少しも変わっていない事が明らか

表6.3.3 $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ の粉末X線回折データ

hkl	I/I_0	I/I_c
00 3*	12	7.0
00 9*	10	3.7
0012*†	90	10.5
10 1	71	70.2
10 $\bar{2}$	59	59.4
0015*	27	6.3
10 $\bar{5}$	31	34.8
10 7	5	3.0
10 $\bar{8}$	41	60.4
1010	62	84.2
1011 } 0018* }	100	88.1
1013	13	8.8
1016	25	30.5
1017	16	18.5
11 0	55	100.0
1022	11	14.8
1023	19	13.2
20 $\bar{1}$ } 20 2 }	4	11.5
11 5	2	5.0
20 5	11	17.0
20 8 } 1026 }	7	13.0
2010	32	27.1
2011 } 1118 }	4	10.4
2013 } 1028 }	2	5.0
2016	2	4.0
2017	1	2.9
1032	3	2.0
0036*	3	4.7
2023	3	9.4
21 1 } 21 $\bar{2}$ }	4	6.9
1035 }	1	3.1
2110	4	7.4
2116	1	
1040	4	

* 印は試料配向面の影響を受けた反射

† 印はグラファイトの影響を受けた反射

になった. つまりこれらの実験事実から, Al_4C_3 - AlN - SiC 系の化合物に対して結晶構造的に AlN は SiC と互いに互換性のある事が判ってきた.

表6.3.4 α - Al_4SiC_4 の原子間距離(Å)

Si...Al(1)	3.061(9) Å
Si...Al(2)	2.802(27) Å
Si...C(1)	3.403(23) Å
Si...C(2)	2.057(29) Å
Si...C(4)	1.943(6) Å
Al(1)...C(1)	2.138(12) Å
Al(1)...C(4)	1.963(27) Å
Al(2)...Al(3)	2.767(27) Å
Al(2)...C(2)	1.892(0) Å
Al(2)...C(3)	2.471(45) Å
Al(2)...C(4)	2.510(45) Å
Al(3)...Al(4)	3.028(8) Å
Al(3)...C(2)	2.209(29) Å
Al(3)...C(3)	1.945(6) Å
Al(4)...C(3)	1.913(26) Å
C(1)...C(4)	3.513(29) Å

表6.3.5 α - Al_4SiC_4 の原子間結合角度

C(1)-Al(1)...C(4)	117.8(6)
Al(1)...C(4)...Si	103.2(7)
C(4)...Si...C(2)	103.2(7)
Si...C(2)...Al(2)	90.3(14)
Al(2)...C(2)...Al(3)	89.7(14)
C(2)...Al(2)...C(3)	90.3(14)
Al(2)...C(3)...Al(3)	76.6(7)
Al(3)...C(3)...Al(4)	103.4(7)
C(3)...Al(4)...C(1)	117.8(6)

ところで $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{AlN})_n$ という化合物は、 n の値が $n=1\sim 6$ までのものに対して実在することが報告されている^{7,8)}。 SiC と AlN の類似性を考慮すると $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{AlN})_n$ と同じく $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{SiC})_n$ に対しても $n=1, 2, \dots$ と言った一連の化合物の存在することが予測出する。事実、我々は $n=2$ の場合の化合物 $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ という新化合物の合成に成功し、その結晶構造に関する知見を得ることが出来た。

参 考 文 献

- 1) Z. Inoue, Y. Inomata, H. Tanaka and H. Kawabata, J. Mater. Sci. 15, 575 (1980).
- 2) Z. Inoue, Y. Inomata, H. Tanaka and H. Kawabata, J. Mater. Sci. 15, 255 (1980).
- 3) 井上善三郎, 猪股吉三, 田中英彦, 川端治雄, 第24回人工鉱物討論会(1979年, 仙台)講演要旨集

P73~74.

- 4) 井上善三郎, 猪股吉三, 田中英彦, 川端治雄, 第25回人工鉱物討論会(1980年, 名古屋)講演要旨集 P25~26.
- 5) R. F. Adamsky and K. M. Merz, Z. Krist. 111, 350 (1959).
- 6) J. A. Kohn, G. C. Perry and R. A. Potter, Amer. Min. 41, 355 (1956).
- 7) G. A. Jeffrey and V. Y. Wu, Acta Cryst. 16, 559 (1963).
- 8) G. A. Jeffrey and V. Y. Wu, *ibid.* 20, 538 (1966).

6.4 SiC長周期構造の熱的安定性

SiC の各形現象^{1~3)}に関しては、非常に多くの研究報告が存在する。そして、約250近い多形の存在がこれまでに報告されている。これらの多形の中でも、特に2H, 3C, 4H, 6H, 15R型は、短周期の基本的多形と称され、その析出頻度も他の多形に比べて多く、従って熱的安定性も高いと信じられてきた。これらの短周期多形は次のような温度領域において安定性と考えられている⁴⁾。即ち、2H型は1400℃以下、3C型は、1400~1600℃の間、4H型は、1600℃~2100℃の間、15R及び6H型は、2100℃以上の温度域である。一方、長周期の多形に対しては、これまで、熱的安定領域に対する考察が無く、短周期の多形よりも析出頻度の低いことから、むしろ短周期に比べて熱的にはずっと不安定な相であろうと考えられていた。我々は、意図的に長周期多形を成長させる実験を試み⁵⁾、こうして得られた長周期多形の単結晶を用いて、長周期多形の熱的安定性が、果たして一般に考えられている程に低いものであるかどうかを確かめる為の実験を行った⁶⁾。

実験は高純度のグラファイト(灰分含有量20ppm以下)と高純度シリコン(99.99%以上の純度)の材料を用いて、アルゴン雰囲気中で2500℃にて長周期の単結晶を合成する事から始めた⁷⁾。図6.4.1には、グラファイト壁面に成長した長周期 SiC 単結晶を示している。図6.4.2は、ルツボから取り出した単結晶で、全てが長周期構造のものばかりである。2時間の加熱処理により、0.1~0.5mm長の粒状の単結晶が多数析出した。まずこれらの単結晶をX線カメラ法にて同定し、その多形の分布を検べた。表6.4.1には、こ

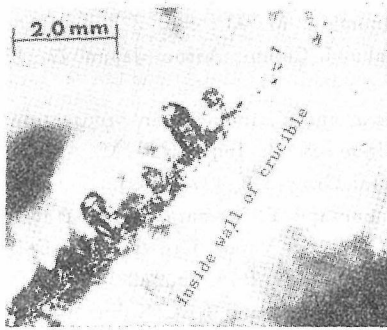


図6.4.1 グラファイト壁面に成長した長周期SiC単結晶

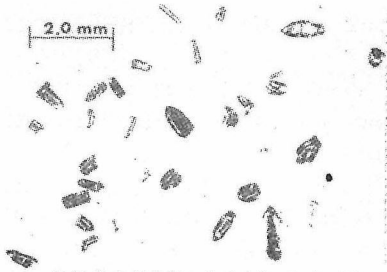


図6.4.2 柱状の長周期SiC単結晶群

表6.4.1 2500℃で成長したSiC多形の析出頻度LP*は長周期(120層以上)を表わす

Polytype	Frequency of appearance	Relative growth probability (%)
6H	36	21.8
15R	7	4.2
33R	36	21.8
39R	2	1.2
45R	2	1.2
48R	4	2.4
51R	24	14.5
22H	5	3.0
66R	6	3.6
69R	9	5.5
84R	8	4.8
99R	1	0.6
120R	2	1.2
LP*	23	13.9
Total	165	100.0

うして得られた多形の析出頻度が示されている。この表から気づくことは、6H及び33R型が最も高い析出頻度を表わしているが、(33)₃32型の長周期多形、つまり33R[(33)32]₃及び69R[(33)32]₃

と言ったものが、基本的多形の15R型よりも高い析出頻度を示している事である。この事実は(33)₃32型多形は、たとえ、それが長周期型であろうとも、短周期型の15R型よりも高い熱的安定性を有するであろうということを暗示するものである。そこで、こうした予測を確かめる為に、15R型多形と51R型多形を同じカプセルに並べて、同じ熱処理を施し、両者の熱的安定性を直接に比較する実験を行った。図6.4.3に示されたカプセルの中に、15R、51R それに参考資料としての6Hを加えて、これらをアルゴン雰囲気中で2500℃に4時間処理した。加熱前と後にそれぞれの結晶は、X線カメラ法にて多形のチェックを行い、多形の結晶構造自体には変化の無いことを確かめた。しかし、図6.4.4、6.4.5からも明らかな如く、加熱後の15R型は加熱前のそれに比べて体積で1/3

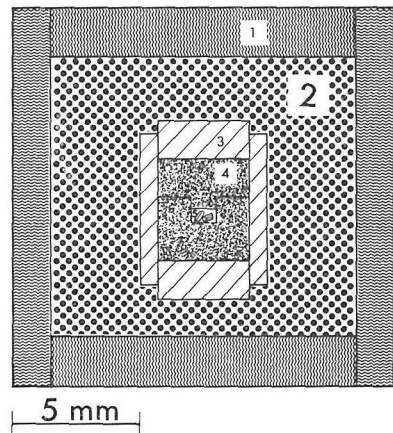


図6.4.3 カプセル断面図

- (1)カプセルの最外壁
(2)SiC粉末 (3)内部カプセル
(4)グラファイトカプセル
(5)6H、15R、51RのSiC結晶

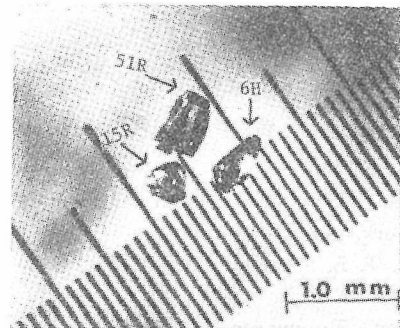


図6.4.4 加熱前のSiC結晶

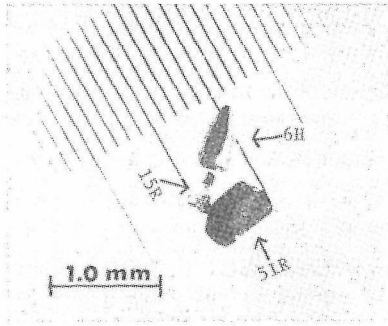


図6.4.5 加熱後のSiC結晶
15R型が体積を $1/3$ に減少しているの
に対し, 51R型, 6H型の体積に変化
は無い

に減少している事が判った。51R, 6Hは加熱前後で体積に変化は認められていない。この実験事実は, 51R多形は, 2500℃においては, 15R型よりも熱的により安定な相である事を証明している。

一般に多形現象は多くの要因によって支配されている。つまり, 温度⁸⁾, 結晶化速度⁹⁾, 不純物¹⁰⁾, 結晶中の転位¹¹⁾, 原子の熱振動^{12,13)}, 等々である。結晶は, 通常, 非平衡条件下で成長するので, 多形の析出頻度そのものは, 必ずしも, 多形の熱的安定性をもろに示しているとは言えない。しかしながら, 或る意味では, それが熱的安定性を反映したものであると言う事も出来る。(33)_n32が15Rよりも析出頻度が高かったという事実は, そういう意味での(33)_n32の熱的安定性を実験的に示したものと解釈出来る。

元来, 2500℃という温度領域では15Rよりも6H型の方が, 熱的安定性が高い。ここで15Rと比較実験した長周期多形(33)_n32の33R, 51Rは, その積層構造という観点から見ると, 6Hのそれに類似している。それ故にたとえ, それが長周期の多形であっても(33)_n32型のこうした積層構造の類似性が, 15Rよりも高い熱的安定性をもたらしたものと解釈することが出来る¹⁴⁾。

参 考 文 献

- 1) A. R. Verma and P. Krishna, Polymorphism and Polytypism in Crystals (Wiley, New York, 1966).
- 2) P. T. B. Schaffer, Acta Cryst. B25 477 (1969).
- 3) G. C. Trigunayat and G. K. Chadha, Phys. Status Solidi (a) 4, 9 (1971).

- 4) Y. Inomata, M. Mitomo, Z. Inoue and H. Tanaka, J. Ceram. Assoc. Japan 77, 130 (1969).
- 5) Z. Inoue and Y. Inomata, in preparation.
- 6) Y. Inomata, Z. Inoue and M. Mitomo, J. Crystal Growth 5, 405 (1969).
- 7) Z. Inoue and Y. Inomata, in: Abstracts Intern. Conf. of Vapor Growth and Epitaxy, Nagoya, Japan, 1978, pp. 22,23.
- 8) L. S. Ramsdell and J. A. Kohn, Acta Cryst. 5, 215 (1952).
- 9) G. Hagg and E. Hermanson, Arkiv. Kemi Mineral. Geol. 17B, 10 (1943).
- 10) D. Lundqvist, Acta Chem. Scand. 2, 177 (1948).
- 11) F. C. Frank, Phil. Mag 42, 1014 (1951).
- 12) H. Jagodzinski, Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 3, 49 (1954).
- 13) H. Peist, Z. Physik. Chem. 223, 193 (1963).
- 14) Z. Inoue and Y. Inomata, J. Crystal Growth 50, 779 (1980).

6.5 高純度 SiC の六方格子面からなるねじり粒界

Coxeterにより定義された“Compound tessellations”という概念は, 雲母とかSiCなどの層構造の集合状況や超構造, 双晶などを記述するのに有効な概念である^{1,2)}。Lely法によって合成された板状SiC結晶群の中から見いだされる(0001)面を共有するいわゆる“bicrystal”をこの“Compound tessellations”という結晶学的概念を用いて解釈した。なぜなら, これらのBicrystalsを単純化された二次元の接合の問題として解釈することにより, 三次元の複雑な焼結, 粒界の問題に対する解釈の糸口^{3,4,5,6)}が得られるからである。

研究の対象としたSiC板状結晶は2500℃のLely炉^{7,8)}内で成長した板状結晶群の中から採集した。SiC結晶の合成に際しては, 原料及び炉内雰囲気の高純度化に注意し成長する結晶内に不純物の混入することを出来るだけ避けた。こうして得られた高純度SiC結晶群の数百個近い試料の中から(0001)面を接合した6個のbicrystalを採集することが出来た。まずこれらのbicrystalの顕微鏡写真と, X線カメラ法にて撮影した0001網面を図6.5.1及び2に示す。図6.5.2はプリセッションカメラを用いて $\mu=20^\circ$ にて撮影されたものであ

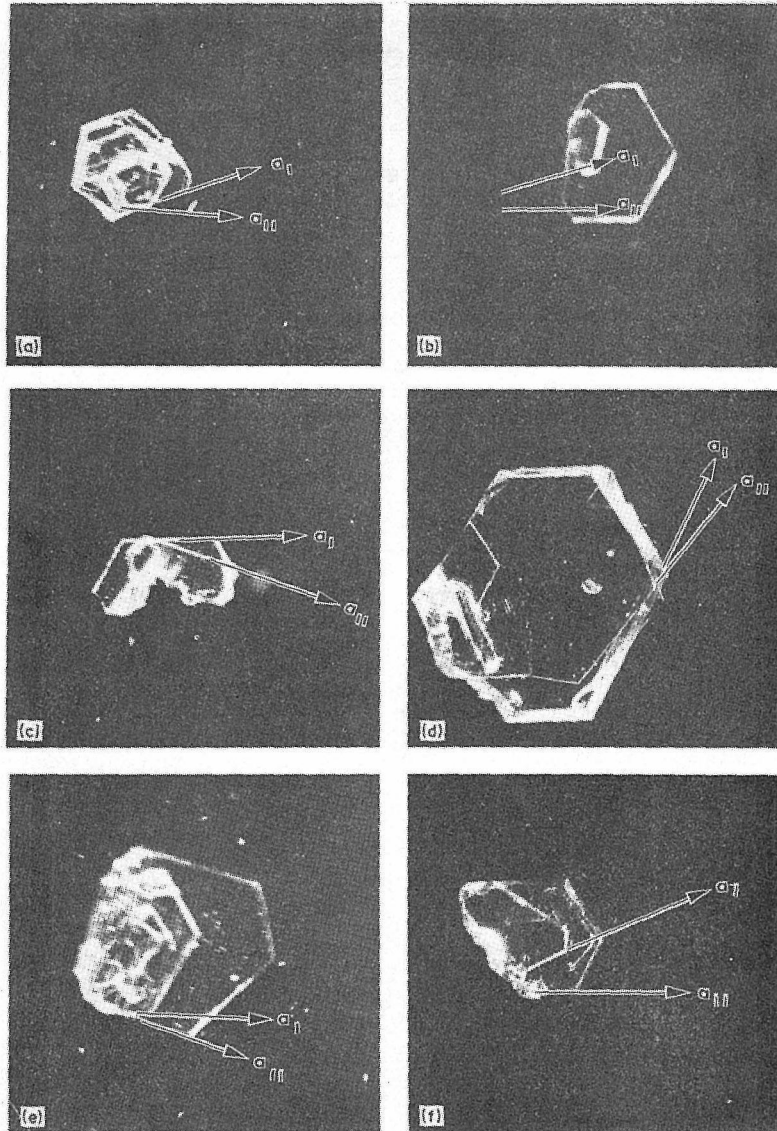


図6.5.1 6種類のSiC(0001)面接合のBicrystals

図6.5.1の(a)~(f)の各試料に対して、図6.5.2の(a)~(f)が対応している。図6.5.2の θ にて表示された角度は、Bicrystalの(0001)面におけるねじりの角度である。Bicrystalの結晶(I)と結晶(II)は、ほぼ平行に(0001)面を揃えているが、中には $C_I^* \wedge C_{II}^* \approx 7^\circ$ つまり互いの(0001)面の傾きが 7° 近くのものも在る。 C_I^* と C_{II}^* の角度は Ω として表示した。表6.5.1には、これら6個のBicrystalの(0001)面内のねじり角度を θ_0 とし、この θ_0 と Ω の値を上から(a), (b)……(f)の順に表示した。

ここで、模式的に二つの六方格子網面が、(0001)を平行にして重なり合った場合を考えてみる。互いの六方格子は原点を共有して[0001]方向に回転軸を有し、互いの格子点が全く重なり合った位置からスタートして、上又は下のどちらか一方の網面のみを徐々に回転させることを考えてみよう。上下の六方格子が全く重なり合う点で、回転角 θ の値に応じて、不連続的に出現することが分る。更に、この回転軸上の原点と二枚の六方格子網面の重なり合う点とが、より大きな新しい六方格子の超格子を作る⁹⁾。この新しい超格子は、

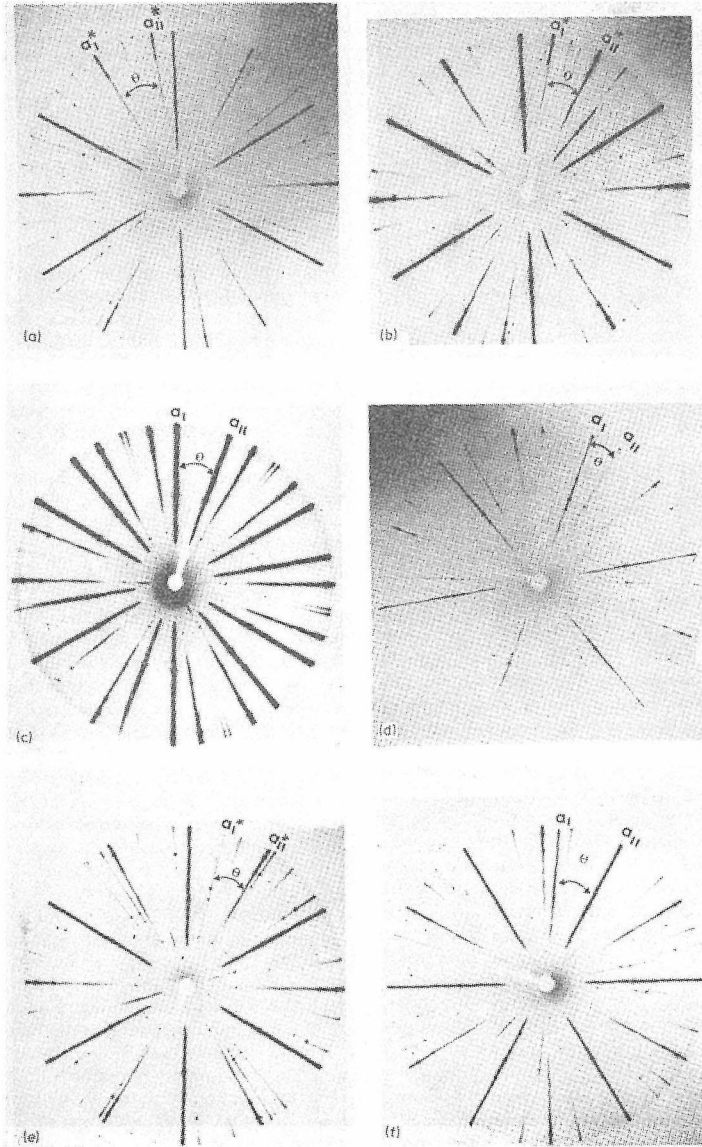


図6.5.2 SiCの(0001)面接合のBicrystalのプリセッション写真

元の六方格子の n 倍(n は整数)の大きさを有するものである。そして、二枚の六方格子の重なり合う点の単位面積当りの密度というのは $1/n$ という値に比例した値を取る。しかもこの $1/n$ という値は(0001)面で接合した bicrystal の接合力を相対的に現わしている値と見なすことが出来る。 $1/n$ の値が大きければ大きい程に Bicrystal における二つの結晶(I)と(II)の接合力は大きいと見なされる。例えば、結晶(I)と(II)が $\theta \equiv 0^\circ(\text{mod } 60^\circ)$ で接合した場合、両者の六方格子点

は互いに完全に重なり合って、 $n = 1$ となり、 $1/n$ の値は最大値の1を取る。即ち最強の接合力を発揮する。

ここで、ねじりの回転角度 θ と六方格子の重なり合いの密度(つまり、これは bicrystal の接合力の大きさと言い変えることが出来る値)との関係を考えてみよう。この場合二つの六方格子は互に全く平行であり、互に二次元に無限の大きさの格子点をもっているものと仮定する。この仮定のもとで、上下の六方格子の重なり合う格子点の密

表6.5.1 観察されたSiCの6個のBicrystalのデータ

θ_c	θ_o	Ω	Schläfli's symbol
21.79°	22.1°	6°	{3,6}[7{3,6}]with(u,v)=(3,1)
17.90°	18.0°	3°	{3,6}[31{3,6}]with(u,v)=(6,1)
19.65°	19.7°	0°	{3,6}[103{3,6}]with(u,v)=(11,2)
10.99°	11.1°	0°	{3,6}[109{3,6}]with(u,v)=(12,5)
17.28°	17.0°	7°	{3,6}[277{3,6}]with(u,v)=(19,7)
23.71°	23.7°	0°	{3,6}[379{3,6}]with(u,v)=(22,7)

表6.5.2 (0001)面内のねじり角(θ)と格子点の重なる度合い($1/n$)の計算値

(u,v)	$\theta_c(^{\circ})$	$1/n$	(u,v)	$\theta_c(^{\circ})$	$1/n$
3,1	21.79	1/7	15,1	6.84	1/211
4,1	27.80	1/13	16,3	20.32	1/217
5,2	13.17	1/19	17,8	3.89	1/217
6,1	17.90	1/31	17,6	19.27	1/223
7,3	9.43	1/37	17,5	26.75	1/229
7,1	15.18	1/43	16,1	6.40	1/241
8,3	16.43	1/49	17,3	19.03	1/247
9,4	7.34	1/61	18,7	14.62	1/247
9,2	24.43	1/67	17,2	12.36	1/259
9,1	11.64	1/73	18,5	28.78	1/259
10,3	26.01	1/79	19,9	3.48	1/271
10,1	10.42	1/91	19,7	17.28	1/277
11,5	6.01	1/91	19,6	24.02	1/283
11,3	29.41	1/97	19,4	23.04	1/301
10,2	19.65	1/103	20,9	6.61	1/301
12,5	10.99	1/109	18,1	5.67	1/307
13,6	5.09	1/127	19,3	16.89	1/313
12,1	8.61	1/133	21,10	3.15	1/331
13,4	25.04	1/133	21,8	15.65	1/337
13,3	25.46	1/139	19,1	5.36	1/343
14,5	18.73	1/151	20,3	15.99	1/349
13,1	7.93	1/157	21,5	26.35	1/361
14,3	23.48	1/163	22,9	11.99	1/367
15,7	4.41	1/169	21,4	20.67	1/373
15,4	29.84	1/181	22,7	23.71	1/379
16,7	8.26	1/193	23,11	2.88	1/397
15,2	14.11	1/199			

度($1/n$)はねじり角 θ_c の函数として計算出来る。その計算結果は $n \leq 397$ の範囲内で表6.5.2に与えられている。表中に用いた(u, v)という記号は、重なり合う六方格子点によって新たに生じた六方超格子の最近接格子点を表示する座標である。

こうして得られた計算値 θ_c と、実在の bicrystal

から得られた測定値 θ_o とを比較して気づく事は、表6.5.1に示した如く、Bicrystalの実測値 θ_o の全てについて、それぞれに該当する計算値 θ_c が存在すると言う事実である。 θ_o と θ_c のわずかな差は、結晶(I)と(II)の平行面のずれ、つまり Ω 角度の影響を受けた為に生じたものと考えられる。表6.5.1及び表6.5.2に示された実験事実から、我々は次のような結論を導くことが出来る、即ち「六方格子面のねじれにより生じる接合は、ねじれ角 θ の連続函数として与えられるのではなく、不連続な θ の特有値においてのみ生じる」という結論である。

さて、ここで、これらの Bicrystal 接合を Compound tessellation という概念で説明することにしよう。今、六方格子網面を、一辺の長さが1である正三角形が一点を中心に60°づつ回転して出来る六角形のモザイク模様の集合体と解釈し、それを tessellation {3,6} と表記する。ここで二つの六方格子面のねじれ角 θ によって生じる超格子の頂点の内で回転軸(原点)に最も近い頂点の座標を(u, v)と表記するならば、その超格子の面積は、元の六方格子の n 倍の大きさであり、 $n=u^2-uv+v^2$ で表示される。そして、この超格子は、やはり元の六方格子と同じく、六回対称を有するところのより大きな網目の六方格子(超格子網)を形成する。これが Compound tessellation⁹⁾の理論であり、それを Schläfli の記号を用いて {3,6}[n {3,6}]と表現することが出来る。図6.5.3には(u, v)=(3,1), (6,1), (11,2)の場合に形成される超格子と、元の六方格子(この場合(u, v)=(1,1)となる)が対比して示されている。図6.5.4には、我々の実測した Bicrystal ($\theta_o=11.1^{\circ}$, $\theta_c=10.99^{\circ}$)の場合における二つの六方格子(\triangle と \blacktriangle で図示)が(0001)面内でねじれることにより、どのように compound tessellation {3,6}[109{3,6}], (u, v)=(12,5)を作っているかを具体的に図示したものである。 \triangle と \blacktriangle で出来た六方格子の内、どちらか一方が、11.99°ねじれるときに、もとの六方格子の109倍の大きさをもつ超格子が出来上がる様子が描かれたものである。我々が実測した6個の Bicrystal について、それらが形成する compound tessellation を、この Schläfli の記号を用いて表記したものが表6.5.1に示されている。この表から見られる如く、

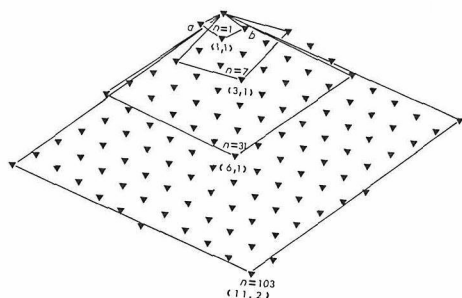


図6.5.3 もとの六方格子網面とねじりにより生じる超格子との方位関係

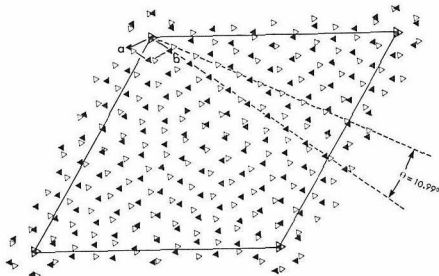


図6.5.4 (0001)面内のねじり角(θ)=10.99°において生じた超格子. Δ と \blacktriangle は重ね合わせた二つの六方格子の格子点を意味する.

$n=379$ のような大きな超格子点があるが、Bicrystal (0001)面接合に関与しているという事実は注目に値する。しかし、 n の値がこのような大きくなると完全に“重なり合う接合点”だけで論議してきた Compound tessellation の概念を拡張、重なり合う格子点がある程度に近づいたときに“この格子点が重なった”と拡大解釈をして Bicrystal を説明しなければならなくなる。これが末野等の言う pseudo compound tessellation¹⁰⁾ による解釈であるが、一体どの程度の近寄り方で“格子点が重なった”と解釈すべきかと言う事は今後に残された問題の一つでもある¹¹⁾。

参考文献

- 1) H. S. M. Coxeter, “Reports of a Mathematical Colloquium, 2nd Series, 8” (Notre Dame, Indiana, 1948) p. 18.
- 2) *Idem*, *Proc. Roy. Soc. A* 278, 147 (1964).
- 3) Y. Inomata, Y. Uemura, Z. Inoue and H. Tanaka, *J. Ceram. Soc. Japan* 88, 61 (1980).
- 4) Y. Uemura, Y. Inomata and Z. Inoue, *J. Mater. Sci.* 16, 2333 (1981).
- 5) W. Bollman, *Phil. Mag.* 16, 363 (1967).
- 6) *Idem*, *ibid.* 16, 383 (1967).
- 7) J. A. Lely, *Ber. Deut. Keram. Ges.* 32, 229 (1955).
- 8) Y. Inomata, H. Komatsu, Z. Inoue and M. Mitomo, *J. Ceram. Soc. Japan* 76, 268 (1968).
- 9) H. Takeda and J. D. H. Donnay, *Acta Cryst.* 19, 474 (1965).
- 10) S. Sueno, H. Takeda and R. Sadanaga, *Mineral. J.* 6, 172 (1971).
- 11) Z. Inoue, Y. Uemura and Y. Inomata, *J. Mater. Sci.* 16, 2297 (1981).

6.6 高純度 SiC のらせん転移の観察

SiC 結晶の Si-C 結合は共有結合性が高いことで知られる。このことは格子が剛体的に組み立てられ、結合がひずみにくいことを意味する。さらに、その粒界エネルギーと表面エネルギーとの差が小さく、難焼結性であることとも関連している。

SiC 単結晶中にはしばしばうず巻き状成長パターンが見いだされる¹⁾。その中心はらせん転位であるが、よく観察すると、中心が SiC 原子で満たれず、穴があいていることが多い。例を図6.6.1、

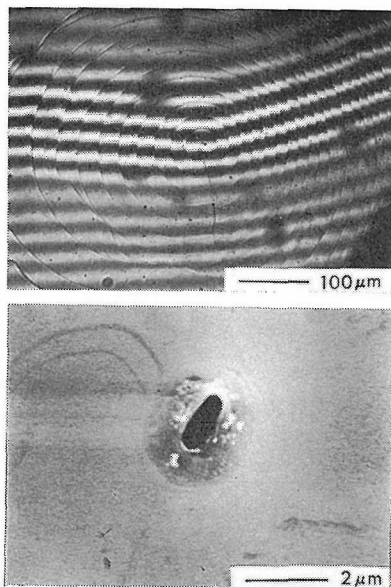


図6.6.1 うず巻き状成長パターンとその中心にある穴。2組の転位とステップが観察される

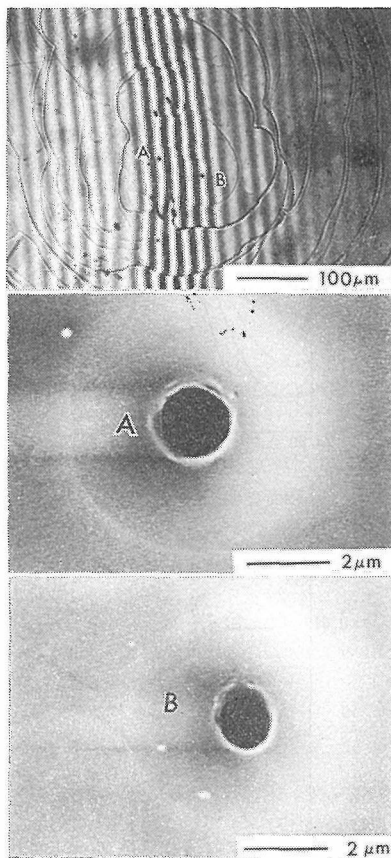


図6.6.2 一對の転位（フランクリード源）A, Bとその穴

6.6.2に示した。らせん転位の中央部にはひずみが存在するが、SiC結合がこのひずみを担いきれずに原子が欠落して穴があいたと考えられる。この現象を以下の様に解釈した。

うずまき状成長パターンは α -SiC単結晶にあるものを観察した。 α -SiC単結晶は昇華法（Lely法）によって作られた高純度SiCである²⁾。結晶成長中の蒸気の過飽和度は温度差より5%と算定された³⁾。

約 $3 \times 3 \times 1$ mmほどの結晶上にある分岐のない成長ステップを見いだした。ステップの高さを2光束顕微鏡で測定し、中央の穴の大きさをSEMで測定した。穴の周囲の長さを L 、ステップの高さを H とすると、 L と H は図6.6.3に示す様であった。 H が大きければ転位の中心のひずみも大きいから L も大きくなる。図6.6.3は $45H \leq L$ の関係があることを示している。結晶の成長面は(0001)面であり、成長は c 軸方向であるから、

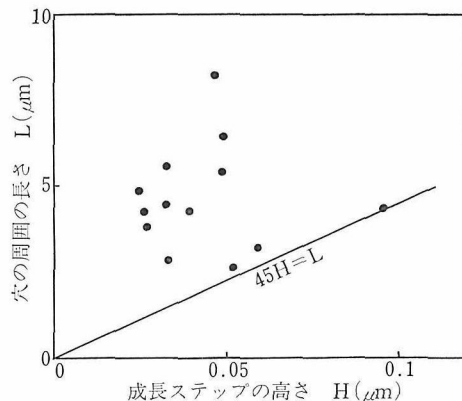


図6.6.3 成長ステップと穴の大きさの関係

一つの穴の周囲の結晶は c 軸が、 $\tan^{-1}(H/L)$ 度だけひずむと考えられる。図6.6.3の $45H \leq L$ の関係から、このひずみの最大値は約 1.3° であることがわかる。これ以上ひずんだSi-C結合は存在できずに穴を形作る。

結晶が成長している時に穴の周囲の原子は安定に存在し、雰囲気中の過飽和蒸気と平衡関係にある。従って、穴の壁の原子に対して、

$$P_s = A \exp(-4H_{ss}/RT)$$

P_s ; 過飽和蒸気圧

H_{ss} ; 穴の壁にある原子の昇華熱

である。一方、完全な結晶では

$$P_e = A \exp(-4H_{se}/RT)$$

P_e ; 完全結晶の平衡蒸気圧

H_{se} ; 完全結晶の昇華熱

が成立する。2式より

$$P_s/P_e = \exp(4H_{se} - 4H_{ss}/RT)$$

が得られる。 P_s と P_e の差は実験条件から5%であることが知られているから、 $4H_{se} - 4H_{ss}$ は270 cal/moleとなる。 $4H_{se}$ の値は既往の研究^{4,5,6)}から121~148 kcal/moleである。すなわち、Si-C結合の c 軸方向へのひずみ 1.3° に対応するエネルギーは、Si-C結合の約0.2%であると結論できる。

以上の検討はSiCの結合が非常にひずみにくいことを端的に示していると言えよう。SiCの穴の例ではその限界の大きさが約 1.3° であった。共有結合の剛体的な性格を示唆するものと考えられる。

参考文献

- 1) A. R. Verma and P. Krishna, Polymorphism and Polytypism in Crystals (Wiley, New

York, 1966).

- 2) Y. Inomata, K. Komatsu, M. Mitomo and Z. Inoue, J. Crystal Growth 2, 322 (1968)
- 3) Y. Inomata, M. Mitomo, Z. Inoue and H. Suzuki, J. Ceram. Soc. Japan. 76, 137 (1968).
- 4) J. Drowart, G. De Maria and M. G. Inghram J. Chem. Phys. 29, 1015 (1958).
- 5) Y. Inomata, Z. Inoue and K. Kijima, J. Ceram. Soc. Japan 77, 313 (1969)
- 7) L. J. Kroko, J. Electrochem. Soc. 113, 137 (1968).

6.7 SiCの六方格子面からなるねじり粒界のエネルギー

粒界エネルギーの見積りは、従来二面角の測定を介して行われた¹⁾が、結果は高純度 SiC の粒界エネルギーは SiC の焼結の進行を妨げる程大きくない^{1,2)}、ことを示している。しかしながら、現実には高純度 SiC 粉末は、2000℃以上の高温に保持してもほとんど収縮を示さないのである。この現象は、SiC 結晶中の Si ないし C の自己拡散係数が極端に小さい為であるとしても説明は可能だが、冒頭に記した粒界エネルギーが果してどの程度のものになるのかを異なった手法で検証してみることが必要であろう。

これ迄に検討した一つの手法は前項で述べた転位の近傍に熱力学的な考察を加える方法であり、もう一つは 6.5 項で述べた実存するねじり粒界が形成される必然性を幾何学的に検討する方法であった^{3,4)}。ここには後者の取り扱いで得られた結論を概説する。

6.5 項、表 6.5.1 に示した 23.7° のねじり角 ($\Sigma = 379$) を示した bicrystal に注目しよう。粒界で対向する六方格子面上の遊離結合手は粒界を基準にごくわずかに歪むことは可能であろうから、結合がまさに破れようとする臨界的な結合手の歪角 $\Delta\theta$ を段階的に変え、歪角と結合エネルギーとの間に適当な函数を用いてこの粒界の形成による表面エネルギーの緩和度を見積ってみた結果が図 6.7.1 および 6.7.2 である。

図 6.7.1 では角度歪と結合エネルギーとがほぼ比例する様な函数を (仮定 1) 図 6.7.2 では、角度歪によって結合エネルギーは変わらないとの仮定 (仮定 2) を適用している。23.7° の接合が安定に存在するのは、この接合により図示した曲線に

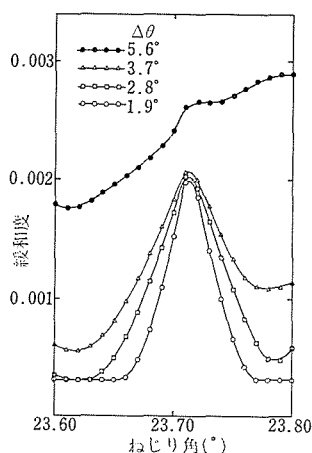


図6.7.1 緩和度とねじり角の関係 (仮定 1 の場合)

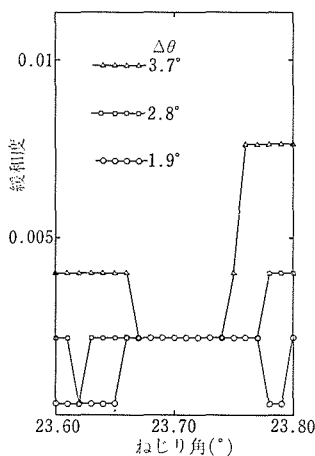


図6.7.2 緩和度とねじり角の関係 (仮定 2 の場合)

極大が生ずるためであると考えなければならないから、図 6.7.1 に用いた仮定の下で、臨界的な歪角は 5.6° 以下、図 6.7.2 に用いた仮定の下で、2.8° 以下でなければならない。この条件下で六方格子面のねじり粒界の平均的な粒界エネルギーを算出すると、前者で表面エネルギーの 1.980 倍、後者で 1.975 倍以上であろうとの推定が可能になる⁴⁾。六方格子面のように対称性の高い格子面の組み合わせで生ずる粒界にして、粒界形成による表面エネルギーの緩和率は、平均的にみて大きく見積っても高々 1%~1.2% 程度ということになる。

これは、平均的にみた場合の結論である。6.5

節でふれた様に粒界エネルギーは、接合の状況の変化に応じて不連続的な変化をするであろうことを考えれば、粒界形成によりほとんど利得を生じない様な接触が、圧粉体粒子間に形成される確率がかなり高いはずで、この粒界エネルギーの大きさが拡散と重畳してSiCの焼結を妨げているものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) G. Greskovich and J. H. Rosolowski, J. Am. Ceram. Soc. 59, 336 (1976).
- 2) 長谷貞三, 鈴木弘茂, 富塚巧, 窯業協会誌 87, 317 (1979)
- 3) 猪股吉三, 上村揚一郎, 井上善三郎, 田中英彦, 窯業協会誌 88, 628 (1980).
- 4) Y. Uemura, Y. Inomata and Z. Inoue, J. Mater. Sci., 16, 2333 (1981).

7. 残された問題と将来の展望

この報告で扱った複合窒化けい素は、この種の化合物群のごく一部である。耐熱材料との関連で研究が進行した為であるが、例えば、報告に記した窒素含有ガラスのように、異なる分野で活躍できる新材質が得られる可能性も秘めている。本研究では、この種の化合物そのものあるいは化合物の利用の可能性について系統的な整理を行なうことはできなかった。将来、結晶学や鉱物学に興味を持つ研究者の協力を得て検討を続けて行かなければならない領域である。

耐熱材料の観点からすると、焼結や強度の発現に有効と考えられている助剤が、なぜ有効なのかという問題がある。この問題は前記した粒界に生成する複合窒化物の組成や構造と深い関係を有するが、それだけでは不十分で、今後粒界あるいは異相界面での局所的な構造と結合状態についての基礎的な知識の集積が必要とされる。高純度SiCの粒界エネルギーに関して、粒界で接する両格子面の幾何学的な状況を検討した結果によると、共有結合性物質の粒界エネルギーを引下げ、焼結を助長する為には、模式的に焼結体構成粒子表面の遊離結合手を粒子間で仲介する介在相が必要とされる。この為には、この介在相はこの遊離結合手に対して柔軟な対応ができる必要がある。窒化けい素焼結体が、一般にガラス相を含有する事実は、この様な背景によるとして理解できるが、原子的な尺度でこの様な議論が充分に行なえる状態には到っていない。難問だが、焼結体の高強度化や耐熱性の賦与にはこの種の研究を助長する必要がある。

窒化物薄膜では、窒素中でのグロー放電を利用した蒸着法によってAlN膜を形成させながらAuやPt等を薄膜中に分散させたサーメット膜、お

よびNbをはばNbNの形で分散させた複合窒化膜の導電性を調べ、この種の薄膜が抵抗体として有効なこと、およびNbNを分散させた場合には半導体化膜が得られることを示し、導電現象を考察した。局所的で複雑な問題を扱うことになるので、必ずしも充分な理解に到達した訳ではないが、このような手法でよく制御された薄膜の半導体化が可能になれば、その波及効果はかなり大きいと考えられる。基礎データの集積が今後も必要とされる領域である。またこれらのデータは、今後発展すると考えられる粒界研究にも貴重な情報を提供してくれるであろう。

総じて、種々の材料分野で、粒界構造や、粒界に介在する元素の電子状態等に関する基礎研究は、電子材料はもとより、無機材質一般の将来の発展に欠くことのできないものである。有用な共有結合性物質およびイオン結合性物質の中から典型的なものをとり上げ、金属関係の研究者と共に早急に集中的な研究を行なう必要を感じる。

現在、窒化けい素や炭化けい素系材料は、高温用構造材料として内燃機関への利用を目指して多くの企業、研究所が研究を行なっているが、それらと併せて、現実的な用途を模索することが重要な段階に到達しているのではないかと思う。高強度で耐熱性があり、軽量で低熱膨張率であるため注目を集め、既に10年以上、多角的に検討された。現実的な用途模索の基準となる物理、化学的なデータはかなり充実してきているからであり、民需用の内燃機関の主要部等への高度な利用を論ずるためには、先に述べたセラミック材料科学の底辺を補強する必要がある、それにはまだかなりの時日を要すると考えるからである。

8. 研 究 成 果

8.1 発表論文

- 酒井利和, 栗山正明, 犬飼隆, 木島剛
AlNの焼結と熱伝導率に及ぼす不純物酸素の
効果 窯業協会誌, 86, 174 (1978)
- T. Sakai and A. Watanabe
Thermal Expansion of Sintered Oxynit-
ride in the System AlN-Al₂O₃, Am. Ceram.
Soc. Bull., 59, 853 (1980)
- 長谷川安利, 山根典子, 広田和士, 堤正幸, 鈴木
弘茂
Oxidation Behavior of Hot-pressed Si₃N₄
Containing MgO, 窯業協会誌, 89, 46 (1981)
- 長谷川安利, 三友護, 広田和士, 田中英彦, 鈴木
弘茂
酸化が β -sialon加圧焼結体の強度に及ぼす影
響 窯業協会誌, 89, 533 (1981)
- Z. Inoue, Y. Inomata, H. Tanaka and H. Kawa-
bata
A new phase of aluminum silicon carbide,
Al₄Si₂C₅, J. Mater. Sci., 15, 255 (1980)
- Z. Inoue, Y. Inomata, H. Tanaka and H. Kawa-
bata
X-ray crystallographic data on aluminum
silicon carbide, α -Al₄SiC₄ and Al₄Si₂C₅, J.
Mater. Sci., 15, 575 (1980)
- Z. Inoue, M. Mitomo and N. Ii
A crystallographic study of a new-com-
pound of lanthanum silicon nitride, La
Si₃N₅, J. Mater. Sci., 15, 2915 (1980)
- Z. Inoue and Y. Inomata
Thermal stability of the long-period
polytype of SiC, 51R, at 2500°C, J. Cryst.
Growth, 50, 779 (1980)
- Z. Inoue, H. Tanaka and Y. Inomata
Synthesis and X-ray crystallography of
aluminum boron carbide, Al₅B₄C₇, J. Mater.
Sci., 15, 3036 (1980)
- Z. Inoue, Y. Uemura and Y. Inomata
A SiC bicrystal junction on the (0001)
plane, J. Mater. Sci., 16 (1981)
- M. Mitomo, N. Kuramoto and H. Suzuki
A new compound with apatite structure
in the system La-Si-O-N, J. Mater. Sci.,
13, 2523 (1978)
- M. Mitomo, N. Kuramoto and H. Suzuki
Reply to comments on "New compound
in the system, La-Si-O-N", J. Mater. Sci.,
14, 2779 (1979)
- M. Mitomo, H. Tanaka, K. Muramatsu, N. Ii
and Y. Fujii
The strength of α -sialon ceramics, J.
Mater. Sci., 15, 2661 (1980)
- M. Mitomo and Y. Uemura
Electrical conductivity of α -sialon cera-
mics, J. Mater. Sci., 16, 552 (1981)
- M. Mitomo, N. Setaka and M. Tsutsumi
Sialon formation by shock compression
窯業協会誌 89, 390 (1981)
- M. Mitomo and O. Fukunaga
The stability of α -sialon at high tem-
peratures, 窯業協会誌 89, 631 (1981)
- 三友 護
常圧焼結法による β -サイアロン焼結体の製
造 ファインセラミックス, 2, 108 (1981)
- M. Mitomo, Y. Moriyoshi, T. Sakai, T. Osaka
and M. Kobayashi
Translucent β -sialon ceramics, J. Mater.
Sci. Letters, 1, 25 (1982)
- M. Mitomo, F. Izumi, S. Horiuchi and Y.
Matsui
Phase Relationships in the System Si₃N₄-
SiO₂-La₂O₃, J. Mater. Sci., being in prints
- Y. Uemura and M. Iwata
AlN film containing Si, J. Mater. Sci., 13,
208 (1978)
- 上村揚一郎
グロー放電による窒化物薄膜の作成, 金属表

- 面技術, 29, 10 (1978)
- Y. Uemura and M. Iwata
Structural and electrical properties of AlNAu composite films, Thin Solid Films, 78, L55 (1981)
- Y. Uemura, Y. Inomata and Z. Inoue
A grain boundary of α -SiC bicrystals, J. Mater. Sci., 16, 2333 (1981)
- Kazunori Kijima and Hiroshige Suzuki
Characterization in nitriding reaction of iron doped silicon, Proceeding of 26th international congress of pure and applied chemistry p. 725 (1977)
- K. Kijima
Kinetics of silicon nitriding reaction, Proceedings of 4th international conference on vapour growth and epitaxy p. 275 (1978)
- Kazunori Kijima
Preparation of fine powders for Si_3N_4 sintering by chemical vapour deposition, Proc. of international symposium of factors in densification and sintering of oxide and non-oxide ceramics p. 468 (1978)
- K. Kijima and W. D. Kingery
Auger electron spectroscopic study on implanted B in SiC, Proceedings of the fifth symposium on ion sources and ion-assisted technology, p. 109 (1981)
- 木島式倫
マサチューセッツ工科大学における表面, 界面の研究, 表面科学, 2, 234 (1981)
- H. Tanaka, Y. Uemura and Y. Inomata
Observation of holes around dislocation core in SiC crystal, J. Crystal Growth, 53, 630 (1981)
- H. Tanaka, Y. Hasegawa and Y. Inomata
Phase relation in the compounds appeared in a system, Si_2ON_2 - Y_2O_3 - Al_2O_3 at 1400°C 窯業協会誌, 86, 365 (1978)
- H. Tanaka, Y. Hasegawa and Y. Inomata
 $\text{Y}_3\text{AlSi}_2\text{O}_7\text{N}_2$ in a system of Si_2ON_2 - Y_2O_3 - Al_2O_3 , Proc. of international symposium of factors in densification and sintering of oxide and non-oxide ceramics, p. 458 (1978)
- 田中英彦, 猪股吉三, 下平高次郎
 Si_3N_4 , SiC焼結体の高温クリープ, 耐火物, 34, 3 (1982)
- 田中英彦, 三友護, 堤正幸
 α -サイアロン加圧焼結体の強度, 窯業協会誌, 90, 406 (1982)
- S. Horiuchi and M. Mitomo
Crystal structure of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{Y}_2\text{O}_3$ visualized by 1 MV electron microscopy, J. Mater. Sci., 14, 2543 (1979)
- A. Makishima, M. Mitomo, H. Tanaka, N. Ii and M. Tsutsumi
Preparation of La-Si-O-N oxynitride glass of high nitrogen content, 窯業協会誌, 88, 701 (1980)
- N. Ii, M. Mitomo and Z. Inoue
Single crystal growth of $\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ by the floating zone method, J. Mater. Sci., 15, 1691 (1980)
- Takashi Kuzuba, Kazunori Kijima and Yoshio Bando
Raman-active modes of alpha silicon nitride, J. Chem. Phys., 69, 40 (1978)
- Y. Ukyo, K. S. Goto and Y. Inomata
Ionic conductivity of the system Si-Al-O-N from 850-1400°C, J. Am. Ceram. Soc., 62, 410 (1979)
- 猪股吉三, 長谷川安利
 Si_3N_4 (60mol-%)- Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 四成分系の1400°Cに於ける相平衡関係, 窯業協会誌 85, 533 (1977)
- Y. Inomata and H. Tanaka
Comment on the evaporation of Si-Al-O-N compounds under N_2 atmosphere at high temperature, 窯業協会誌, 86, 435 (1978)
- Y. Inomata, A. Ono, Y. Hasegawa and Y. Yajima
The composition of mullite like compound appeared in Si-Al-O-N system, 窯業協会誌87, 371 (1979)
- その他の報告

- S. Yamaguchi, Y. Hasegawa, T. Tsuchiya and M. Nishikawa
Keramische Oberflächen Zahntechnischer Legierungen, Ber. Deut. Keram. Ges, 54, 151 (1977)
- S. Yamaguchi, Y. Hasegawa
Analyse von synthetischem Bornitrid durch Elektronenbeugung, Z. Anal. Chem. 294, 43 (1979)
- Z. Inoue and A. Watanabe
X-ray crystallographic data on a new compound $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{WO}_6$, J. Mater. Sci., 15, 2669 (1980)
- Y. Fujiki, Y. Ishizawa and Z. Inoue
Growth of ZrS_2 and NbS_2 single crystals by chemical transport reactions, Mineral. Jour., 9, 339 (1979)
- A. Watanabe, Z. Inoue and T. Ohsaka
Synthesis and crystallography of new long layered bismuth lanthanum tungstate, $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{WO}_6$ ($x=0.4-1.0$), Mater. Res. Bull., 15, 397 (1980)

8.2 試料提供

提供年月	提供者名	提 供 先	試 料 名
52.11	猪 股 吉 三	金属材料技術研究所	α -および β -SiC単結晶
52.12	木 島 弼 倫	シカゴ大学(米)	α - Si_3N_4 単結晶
54. 6	猪 股 吉 三	大阪大学	β -SiC
55. 7	三 友 護	電子総合技術研究所	β -サイアロン焼結体
56. 3	井 上 善三郎	東北大学	SiC単結晶
56. 7	猪 股 吉 三	ニューキャッスル大学(英)	6H-SiC単結晶
56. 7	三 友 護	マックスプランク粉末冶金研究所(西独)	α -サイアロン焼結体, 透光性 β -サイアロン焼結体
56.10	三 友 護	ロックウェル・インターナショナル(米)	窒化けい素焼結体
56.11	三 友 護	信越化学	α -サイアロン焼結体
56.12	田 中 英 彦	日本ピラー	SiC焼結体

8.3 特許出願

8.3.1 国 内

出願年月日	出願番号	発 明 の 名 称	発 明 者
52. 4. 20	56-46021	シリコンイミドの合成法	木 島 弼 倫
53. 6. 28	53-078435	窒化珪素焼結体の製造法	猪 股 吉 三 田 中 英 彦
53. 9. 11	53-111560	非酸化物粉末の合成装置	木 島 弼 倫
53.11. 28	53-146812	窒化けい素焼結体の製造法	長谷川 安 利 木 島 弼 倫
55. 1. 16	55-003353	窒素含有ガラスの製造法	三 友 護 牧 島 亮 男 田 中 広 吉
55. 3. 12	55-031374	α -サイアロン焼結体の製造法	三 友 護 田 中 英 彦 村 松 国 孝 上 村 揚一郎
55. 4. 2	55-043358	窒化けい素粉末の製造法	木 島 弼 倫

出願年月日	出願番号	発 明 の 名 称	発 明 者
55. 6. 11	55-078729	α -サイアロン焼結体の製造法	三 友 護
55. 6. 25	55-086342	電気伝導材	三 友 護
56. 7. 6	56-105301	透光性 β -サイアロン焼結体の製造法	上 村 揚一郎
			三 友 護
			守 吉 佑 介
			酒 井 利 和
			大 坂 俊 明

8.3.2 外国特許

1. 54. 9. 27 米国-4, 310, 499 三友護, 倉元信行, 猪股吉三
“Process for Producing Sialon Sintered Product”
2. 54. 9. 12 西独-申請中(P. 2, 936. 940)
三友護, 倉元信行, 猪股吉三
“Verfahren zur Herstellung eines Sialon-Sinterproduktes”

8.4 受 賞

1. 田中英彦 研究員が昭和56年5月, 窯業協会進歩賞を受賞した.
2. 本研究に関連した学術写真が, 次の写真コンテストに入賞した.
受賞者 堀内繁雄, 三友護, 松井良夫, 関川喜三
日本金属学会金属組織写真 佳作賞(55年4月)
受賞者 堀内繁雄, 三友護, 松井良夫, 関川喜三
1980年度国際金属組織写真展 電子顕微鏡部門 銀賞(55年9月)

発行日 昭和57年11月18日

無機材質研究所研究報告書第32号

複合酸窒化けい素に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番
筑波研究学園都市
電話 0298-51-3351
