

学位論文

シリカゲルの窒化による酸窒化ケイ素
ガラス作製とその物性に関する研究

2022年3月

大沢 祐太

目次

第1章	緒論	3
1-1	研究の背景	3
1-2	既往の研究	5
1-2-1	酸窒化物ガラス	5
1-2-2	ゾル-ゲル法による酸窒化物ガラスの作製	9
1-2-3	ゾル-ゲル法によるバルクガラスの作製	12
1-3	本研究の目的	16
第2章	エアロゲルを用いた酸窒化物ガラスの作製	18
2-1	緒言	18
2-2	実験	18
2-2-1	シリカゲルの作製	18
2-2-2	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ ゲルの作製	19
2-2-3	窒化	20
2-2-4	評価	22
2-3	結果	23
2-3-1	乾燥ゲル	23
2-3-2	窒化サンプル	28
2-3-3	窒化時のガス分析	31
2-4	考察	33
2-4-1	CH ₃ 基の効果	33
2-4-2	エアロゲルを用いる効果	34
2-5	結論	35
第3章	窒化温度による窒素濃度増加の検討	36
3-1	緒言	36
3-2	実験	36
3-2-1	サンプル作製	36
3-2-2	評価	36
3-3	結果	37
3-3-1	サンプルの窒素含有量と密度	37
3-3-2	窒化サンプルの結合状態	40
3-3-3	ガラス転移温度	45
3-4	考察	46
3-5	結論	47

第4章	放電プラズマ焼結を用いた酸窒化ケイ素ガラスの作製とその物性評価.....	48
4-1	緒論.....	48
4-2	実験.....	49
4-2-1	シリカエアロゲルを用いた酸窒化ケイ素ガラス原料粉末の作製.....	49
4-2-2	アモルファスシリカを用いた酸窒化ケイ素ガラス原料粉末の作製.....	49
4-2-3	放電プラズマ焼結 (SPS)	50
4-2-4	密度および窒素含有量の評価.....	50
4-2-5	光学特性評価.....	51
4-2-6	機械特性評価.....	51
4-2-7	熱的特性評価.....	52
4-3	結果.....	52
4-3-1	シリカエアロゲルから作製した酸窒化ケイ素ガラス.....	52
4-3-2	アモルファスシリカ粉末から作製した酸窒化ケイ素ガラス.....	54
4-3-3	光学特性評価.....	55
4-3-4	機械特性.....	57
4-3-5	熱的特性.....	59
4-4	考察.....	60
4-4-1	緻密化の挙動について.....	60
4-5	窒素含有量と物性値.....	60
4-6	結論.....	61
第5章	結論および今後の展望.....	63
	参考文献.....	65
	謝辞.....	70

第1章 緒論

1-1 研究の背景

ガラスは、光学的透明性、高い熱的・化学的安定性、高融点、低熱膨張性、生物学的不活性などのユニークな特性を持つ非晶質材料であり、光学、フォトニクス、生物学、医学、芸術など多くの用途に応用されている。中でも高い耐熱性と優れた機械特性を持つガラスは高温用部材として利用されており、より優れた機能を持つガラス材料の開発が求められている。

図 1-1 に Rouxel によって示された様々なガラス系の 293 K におけるガラス転移温度とヤング率の関係を示す[1]。ガラス転移温度は耐熱性を示す物性の一つであり、ヤング率はガラス材料の機械特性を示す重要な物性である。そのため、図 1-1 は右上に表されるほど耐熱性と機械特性に優れていることを表している。この図より、シリカガラスは氧化物ガラスの中で最も高いガラス転移温度を示していることがわかる。シリカガラスは二酸化ケイ素を単一成分とするガラスであり、氧化物ガラスの中で最も高いガラス転移温度を持つことに加え、低熱膨張（線熱膨張係数： $5.5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ）であることや化学的耐久性および紫外域までの光透過性に優れていることから[2]、半導体製造分野、通信分野、液晶パネル製造分野、光学分野、エネルギー分野等様々な分野で使用されている。特に高い軟化点と低い熱膨張率から、半導体の製造プロセスにとって重要な役割を果たしている。しかし近年の材料プロセスの高度化により、シリカガラスを超えるガラス転移温度およびヤング率を示す材料の開発が望まれている。

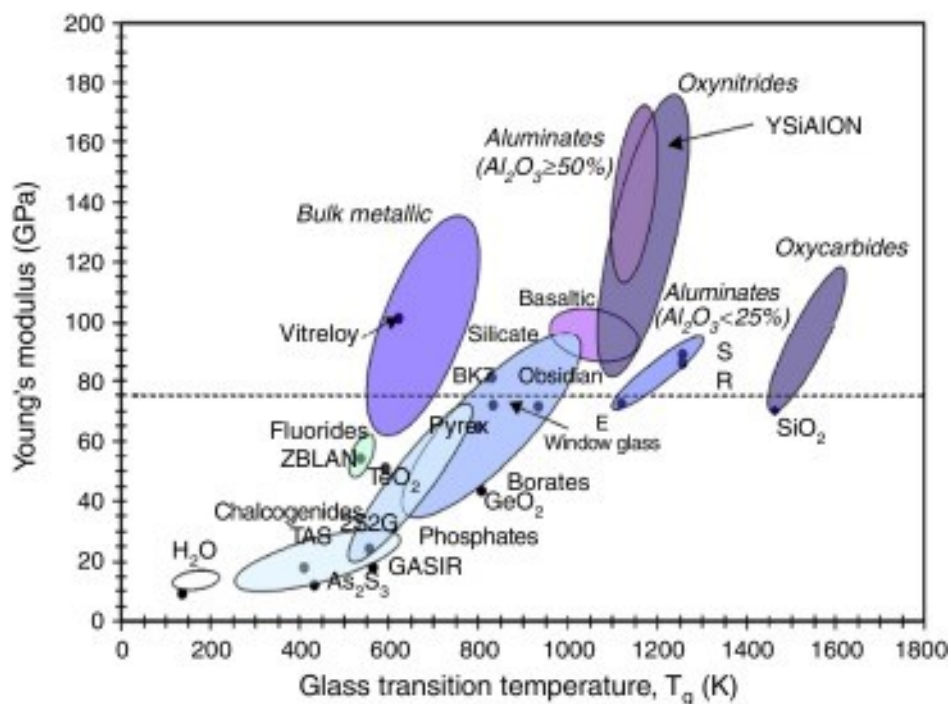


図 1-1 様々なガラス系の293 K (H₂Oは77 K) におけるヤング率とガラス転移温度の関係[1]

図 1-1 において、シリカガラスより高いガラス転移温度やヤング率を示すガラス組成として、酸炭化物ガラス (Oxycarbides) や酸窒化物ガラス (Oxynitrides) が示されている [1]。これらのガラスは酸化物ガラスの酸素の一部を炭素や窒素で置換したガラスであり [1, 3, 4]、それぞれ最も高いガラス転移温度とヤング率を示している。これまでに作製されている酸炭化物ガラスはゲル由来の材料であり、シリカガラスに炭素を導入した SiOC ガラスが最も高いガラス転移温度を示している [5-8]。また酸窒化物ガラスは一般に友情の溶融法によって作製され、図 1-1 中に示すような Y-Si-Al-O-N ガラスにおいて高いヤング率を示すことが確認されている。また Rouxel は種々のガラスのヤング率の温度依存性についても報告している。このヤング率の温度依存性を図 1-2 に示す。この図より、酸窒化物ガラスの温度上昇によるヤング率の変化は他のガラス系よりも高い温度で起きることがわかる。またシリカガラスや SiOC といった SiO₂ を主体とするガラスは温度上昇によるヤング率の変化が少ないことが示されている。このように、炭素や窒素を導入したガラスは高温で高い機械的強度が求められる用途に対して実用性があると考えられる。その中で、特にシリカガラスに窒素を導入した酸窒化ケイ素ガラスは高いガラス転移温度とヤング率を示すことが期待されるが、これまでに作製し、物性の評価された例が少なく、重要な研究対象であるといえる。

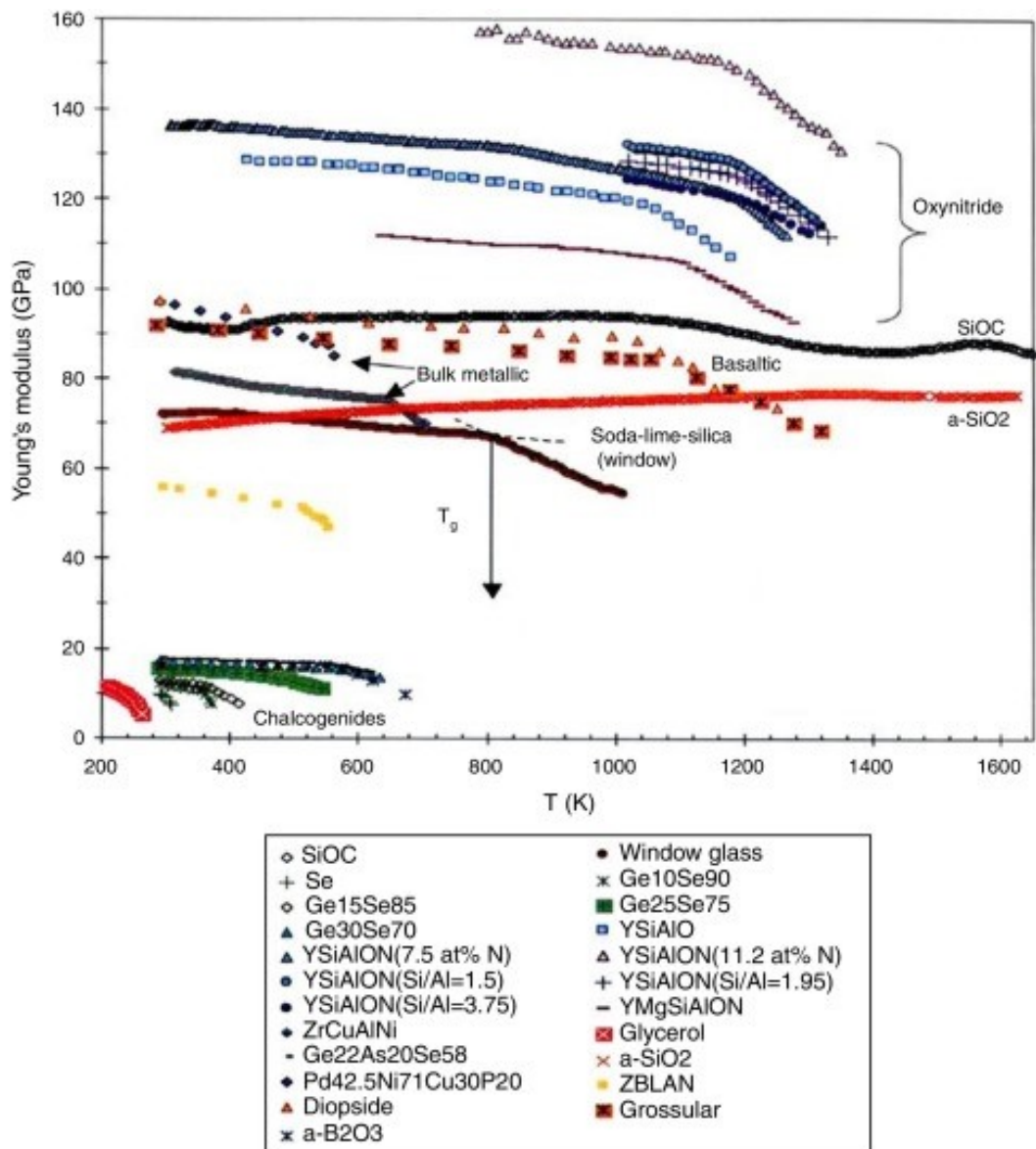


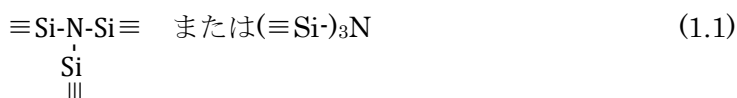
図 1-2 種々のガラス系におけるヤング率の温度依存性[1]

1-2 既往の研究

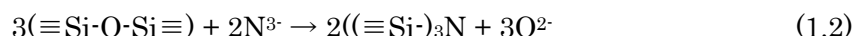
1-2-1 酸窒化物ガラス

酸窒化物ガラスとは、酸化物ガラスを構成する陰イオンである、酸素 (O) の一部を窒素 (N) で置換したガラスの総称である[9]。窒素の導入によって化学結合が強化され、それに伴ってヤング率や硬さのような機械的特性、ガラス温度や軟化温度といった耐熱性、屈折率のような光学特性のほか、耐薬品性といった化学的性質などの諸特性が向上する[9]。ガラス中に N を導入することによる物性の向上は通常、Mulfinger らによって提案された

構造モデルで説明されている[4]。



この構造モデルでは N が 3 つの SiX_4 四面体 (X は O または N) を結合することを表している。酸化物ガラス中の O を N で置換し、(1.1)の構造を生成する反応は次のように表される[10]。



すなわち、3 つの O を 2 つの N が置換する。2 価である O が 3 価である N に置換されることで、結合の密度 (単位体積中にある結合の数) が増大し、ガラス構造を強固にする。

この強固なガラスネットワーク構造を由来として、酸窒化物ガラスは同じカチオン組成の酸化物ガラスと比較して、諸特性が向上する。そのため、これまでに様々な組成の酸窒化物ガラスが作製され、研究されてきた。最初に注目を集めたのは $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ や $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ のような、アルミニウム (Al) やイットリウム (Y) を含むシリケートガラスに窒素を導入したガラスであろう。この組成の酸窒化物ガラスは代表的な構造セラミックス材料である、窒化ケイ素 (Si_3N_4) セラミックスの粒界相に出現するガラスとして注目され、研究がなされてきた[11-14]。粒界のガラスは高温でのセラミックスの性能に影響を与えるため、酸窒化物ガラスの理解が進めば、窒化ケイ素セラミックスの加工方法の改善につながることを期待された。窒化ケイ素は難焼結性であるため、酸化アルミニウム (Al_2O_3) や酸化イットリウム (Y_2O_3) などの焼結助剤を加えて焼結が行われる。しかし、これらの酸化物は窒化ケイ素の表面酸化により形成した二酸化ケイ素 (SiO_2) とともに、微量の窒化ケイ素を取り込んでガラス層を形成する[11-14]。そのため Si, Al, Y からなる酸窒化物ガラスについて多くの研究が行われており、図 1-1 や図 1-2 に示されたガラスもこれらの組成によるものである。Y-Si-Al-O-N ガラスに関する広域な研究では、それぞれの組成について窒素含有量の増加に伴ってガラス転移点、粘性、微小硬度、弾性率は増大し、熱膨張率は減少することが確かめられている[15]。

窒化ケイ素セラミックスの粒界相として注目されたのち、酸窒化物ガラスは優れたガラス材料としてさまざまな組成のガラスが研究されてきた。例えば、Na-Ca-Si-O-N 系酸窒化物ガラスはその基礎ガラスの $\text{Na}_2\text{O}\text{-CaO}\text{-SiO}_2$ 系ガラスがソーダ石灰ガラスと呼ばれ、窓ガラスやびんガラスなどに用いられる組成のガラスである。Bachar[16]らはこの系のガラスに窒素を導入していくと窒素含有量の増加に伴って密度やビッカース硬さが向上し、2.2 wt%の窒素を導入した際にはビッカース硬さから算出したヤング率が 30%ほど向上することを報告している。Na-B-Si-O-N ガラスの基礎となる酸化物ガラスはホウケイ酸塩ガラスであり、耐熱性・化学的耐久性に優れているため、理化学器具や家庭用の耐熱ガラスとして用いられて

いる。Jankowski ら[17]はこの系の酸窒化物ガラスを作製しており、そのガラス転移点はホウケイ酸塩ガラスが 560 °C 程度であったのに対し、2.13 wt%の N を導入した Na-B-Si-O-N ガラスでは 605 °C まで向上することを報告している。

以上のように様々な組成の酸窒化物ガラスが検討されているが、これらの酸窒化物ガラスは、標準的には、熔融法によって作製される[18]。あらかじめ作製した酸化物ガラスに窒素源として Si₃N₄ や AlN、BN などの窒素化合物を加えてバッチとし、適切な材料のろつぼに入れ、N₂ ガス雰囲気下で熔融する方法である。この方法で酸窒化物ガラスを作製する場合の注意点として、Loehman は以下のようにまとめている[19]。

- (1) 熔融と均質化のために高温が必要であり、1750 °C まで温度をあげることが必要な場合もある。
- (2) ガラスの酸化を避けるために熔融雰囲気は低酸素圧にしなければならない。
- (3) 非反応性のろつぼ材料の選択の範囲が限られている。
- (4) ガラスの窒素源となる窒化物の種類が限られている。

以上のように、酸窒化物ガラスは、酸化物ガラスよりも複雑で作りにくい面がある。しかし、これらの点に注意することで熔融法による作製は十分に可能である。

しかしながら、これまでに熔融法でシリカガラスに窒素を導入したガラス、すなわち酸窒化ケイ素ガラスの作製に成功した例はほとんどない。これは、酸窒化ケイ素ガラス融液の熱安定性の問題であると考えられる。この点について、Loehman の熱力学的な検討[20]に基づいて説明する。典型的な加工温度である 1500–1700 °C において、酸窒化物融液が熱力学的平衡状態にあるかどうかは、実験条件によって異なる。ただし重大な質量損失が防止された閉鎖系、例えばろつぼの中心部など、では融液は平衡に近い可能性がある。そこで Si-O-N 系を仮定し、平衡にあるとして、標準生成ギブスエネルギーを使用して化合物の相対的な安定性を考える。Loehman は 1900 K (1672 °C)を熔融温度として次式を示している。



(1.3)式と(1.5)式に Hess の法則を適用すると (1.6)式が得られ、(1.3)式と(1.4)式からは(1.7)式が得られる。



また、(1.3)、(1.4)、(1.5)式を組み合わせることで次式が得られる。



(1.6)式および(1.7)式の負のギブスエネルギーが大きいことは、炉の雰囲気中に少量の酸素がある場合に Si_3N_4 と酸素と反応して分解し、 N_2 ガスとして遊離する傾向が強いことを示している。(1.8)式は、1900 K では平衡が保たれている限り、 Si_3N_4 と SiO_2 が反応してガスを生じることほとんどないことを示しているが、 SiO および N_2 の分圧 (P_{SiO} , P_{N_2}) が平衡値以下であれば、(1.8)式の分解反応が起こる可能性がある。実際、Loehman は SiO_2 - Si_3N_4 の混合粉末を 2 atm の N_2 雰囲気下で 1850–1900 °C に加熱したところ、加熱中に Si_3N_4 と SiO_2 が熱分解するために融液中に気泡が発生することを報告している[20]。また Kohn らは、窒化ホウ素製のろつぼに入れた α - SiO_2 と α - Si_3N_4 の混合物 (2.27–23.67 mol% Si_3N_4) を、 N_2 を流しながら 1800–1850 °C で熔融することで 2.9–24 at% の窒素を含む酸窒化ケイ素ガラスの合成を行った。しかし、図 1-3 に示すように、4.8 at% 以上では未反応の α - Si_3N_4 の存在が確認され、多孔質で不透明な固体しか得られず、原料混合物中の Si_3N_4 含有量が増えると残留 α - Si_3N_4 の量が増加したと報告した[21]。これらの報告は、分解や相分離のために、従来のガラス作製方法である熔融プロセスでは酸窒化ケイ素ガラスの作製が困難であることを示している。

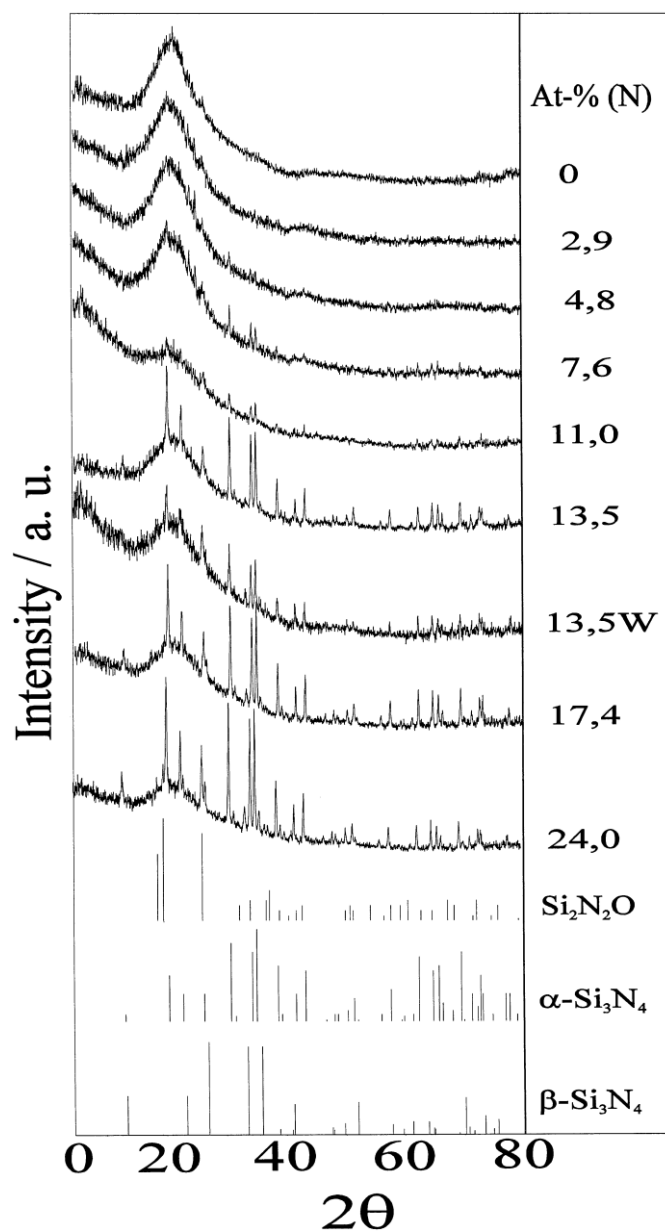


図 1-3 窒素含有量の増加に伴う酸化ケイ素ガラスの粉末 X 線回折パターン[21]。W は再溶解を示す。図の下部には、いくつかの結晶性標準試料のパターンが示されている。

1-2-2 ゼル-ゲル法による酸化ケイ素ガラスの作製

溶融法以外でガラスを作製する方法として、ゼル-ゲル法が知られている[22]。ゼル-ゲル法で無機ガラスを得る場合には、主に金属アルコキシドを出発原料とし、溶液中で加水分解、縮重合反応によりコロイド溶液（ゼル）とし、さらに反応を進行させること流動性を失った酸化ケイ素ゲルを形成させる。その後、乾燥過程を経て、熱処理によりガラスを得る

[23]。その例として、シリコンアルコキシド ($\text{Si}(\text{OR})_4$, OR: アルコキシシル基) を用いたシリカガラスのモデルを図 1-4 に示す。

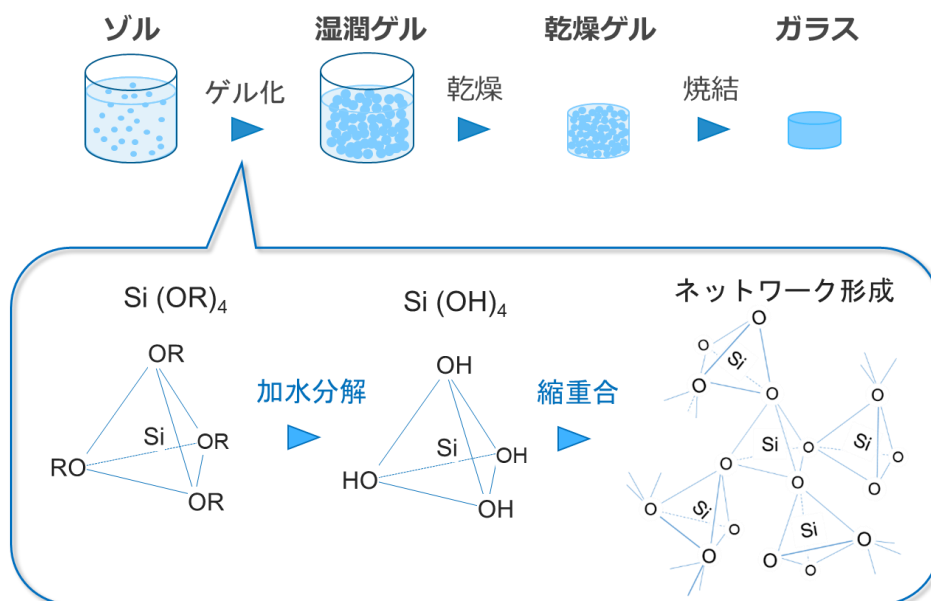
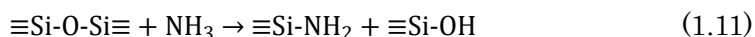
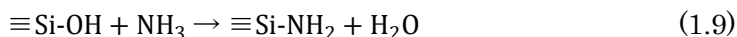


図 1-4 ゼル-ゲル法のモデル

ゾル-ゲル法で酸窒化物ガラスを作製する場合には、 NH_3 雰囲気中、数百度以上の温度で加熱することで窒化を行う[24]。すなわち、酸素を窒素に置き換える反応が起こることが必要である。したがって、空気のような、ガラスネットワークに対して比較的非反応性のガス中での加熱時に起こる化学的および構造的変化に加えて、アンモニアと多孔質ゲル表面の間で起こりうる多数の反応を考慮する必要がある。これらの反応については、次のように予想されている[25]。

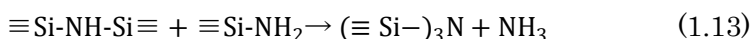
乾燥ゲルに室温で NH_3 を導入すると、 NH_3 はゲル表面に吸着される。この吸着過程はコロイダルシリカ[26]や非晶質シリカ[27]に見られるように、OH 基との水素結合や、ルイス酸としての吸着が考えられる。温度を上げると、 NH_3 は以下の反応に従ってゲル表面と反応する。



(1.9)式の反応は、Mulfinger[4]によって、珪酸塩ガラス融液の脱水を説明するために提案されている。また Morrow ら[28]によっても、 $650\text{ }^\circ\text{C}$ での NH_3 とシリカの反応を説明

するために、この反応が提案されている。(1.10)式の反応はオルガノシランで起こることが知られており、一般に金属アルコキシドとアミノ基との反応（例えば、ジブチルスズジエトキシドとエタノールアミンとの反応）で起こることが知られている。(1.11)式の反応、NH₃の解離性化学吸着は、ルイス酸の吸着と解離によって起こる。SiO₂においては、表面が脱水されるか、シリケートネットワークが機械的ひずみを受けることではじめて起こる反応であると考えられる[25, 27]。

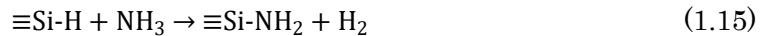
さらに温度を上げていくと、焼結の進行に伴う次のような重合過程が考えられる。



Brinker ら[25]は窒化したゲルを高温で緻密化する際に、窒素含有量が減少することを見出し、これは焼結に伴う(1.12)、(1.13)式のような重合過程の結果であると考えている。

実際に、Brinker ら[25]は Na₂O-BaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 組成の 3.4 nm の細孔直径、500 m²/g の比表面積をもったゲルを作製し、これを NH₃ 雰囲気中で 400–750 °C の温度で加熱、その後 900 °C で焼結することによりオキソ窒化物ガラスを作製した。この方法により 1.5–2.0 wt% の窒素を含む透明で、気泡のないオキシナイトライドガラスが作製可能であることを報告している。このことは同じガラスを熔融法で作製すると気泡を生じやすいことから、ゾル-ゲル法が酸窒化物ガラスの作製に有利であることを示している。酸窒化ケイ素ガラスの報告例として、Brow ら[29]は、厚さ約 100 nm の制御した寸法の細孔を有する SiO₂ 膜をゾル-ゲル法で作製し、これを NH₃ 雰囲気中で加熱した。これにより、1300 °C で 35 mol% もの窒素を含む酸窒化ケイ素ガラス膜を得ている。

また神谷ら[30]は Si に CH₃ が 1 個直接結合しているメチルトリエトキシシラン CH₃Si(OC₂H₅)₃ からゲル繊維を紡糸し、これを NH₃ 雰囲気中で熱処理することで Si-O-N ガラスファイバーを作製した。テトラトリエトキシシラン Si(OC₂H₅)₄ から作製したゲルでは温度によらずガラス中に入る N は 0.5 wt% 以下であるのに、前者では 6 wt% 程度に達することを報告している。この CH₃ 基の導入による窒素含有量の増加は、以下のような反応によって説明されている。まず加熱により(1.14)式のように CH₃ 基が脱離し、Si-H を形成する。その後、(1.15)式のように Si-H と NH₃ が反応し、Si-NH₂ を形成する。さらに昇温して反応を進めると(1.12)、(1.13)式のように重合反応が起こり、窒素は 3 つの Si と結合した状態(Nitride)でガラス中に入ると予想している。



(1.14)式の反応はポリカルボシランの熱分解時に起こることが報告されており[31]、(1.15)式の反応はNH₃とSiH₄からSi₃N₄を合成する過程の反応である[13]。

以上のように、ゾル-ゲル法を利用することで酸窒化物ガラスの作製が可能である。しかしながら、ゾル-ゲル法では乾燥・焼結時に割れるため作製が難しく、熔融法と比較して窒素の導入量が少ない。

1-2-3 ゾル-ゲル法によるバルクガラスの作製

ゾル-ゲル法でバルク体を得る場合、湿潤ゲルを乾燥させて乾燥ゲルを得る際にクラックや破壊が生じる。これはゲルの細孔で毛細管力が働くためである。図 1-5 に湿潤ゲルを乾燥させる際の表面層のモデル図を示す。ゲル化したばかりのゲル、湿潤ゲルは細孔の多い構造をもち、その中には図 1-5(a)のようにアルコールや水などの溶媒が含まれている。この湿潤ゲルを乾燥させていくと溶媒が減少し、図 1-5 (b)のように細孔中にメニスカスを生じる。この時メニスカスの位置で溶媒、空気、ゲルの三相界面があるため、ゲルを細孔側に引っ張るように働く毛細管力が生じる。この毛細管力がゲル骨格の強さより大きい時には、表面層にクラックを生じる。

毛細管力の大きさ ΔP は

$$\Delta P = \frac{2\gamma\cos\theta}{r} \quad (1.16)$$

で表される[32]。ここで r は細孔の半径、 γ は表面張力、 θ は濡れの角である。式(1.16)より乾燥時のゲルの収縮およびクラックを防止する条件として、以下が考えられる。

- (1) 細孔径を大きくする
- (2) 表面張力を小さくする
- (3) ゲルと溶媒の濡れの角を大きくする
- (4) ゲルの骨格を強化する

この中で表面張力を小さくする方法として、超臨界乾燥がある[33]。超臨界条件下で乾燥を行うと液体と気体の区別がなくなり、表面張力が働かないため、ゲルの収縮およびクラックの発生を抑制することができる。

超臨界乾燥に用いられる一般的な溶媒を表 1-1 に示す[33]。超臨界乾燥の方法としては、溶媒自体（エタノールやメタノール）の超臨界状態を利用した方法（オートクレーブ法）と、臨界圧力および臨界温度が低いCO₂の超臨界流体を用いて溶媒を抽出する方法（CO₂

抽出法) が一般的である[34]。

オートクレーブ法 (図 1-6) では窒素などの不活性ガスで a 点まで予加圧した後、溶媒の超臨界状態 (b 点) まで昇温・昇圧する。その後温度一定の下で圧力を下げることで溶媒が気体として除去され (c 点) 乾燥が完了する。

CO₂ 抽出法 (図 1-7) では CO₂ と溶媒の混合系中で超臨界状態を経て乾燥が行われる。超臨界状態である b 点まで温度と圧力を上昇させた後、圧力一定のもと CO₂ をフローして溶媒を抽出除去し、CO₂ の分圧を c 点まで上げる。抽出が終了した時点で d 点まで圧力を下げることで乾燥が完了する。

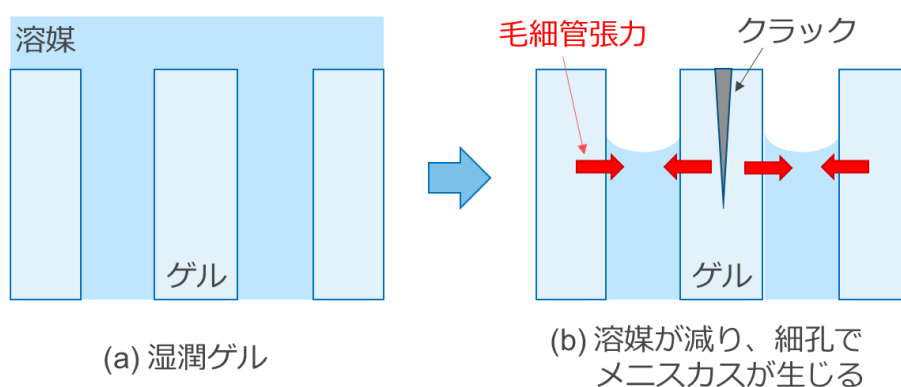


図 1-5 湿潤ゲルの乾燥過程のモデル

表 1-1 超臨界乾燥に用いられる溶媒の臨界条件[33]

溶媒	臨界温度 (°C)	臨界圧力 (MPa)
二酸化炭素	31.1	7.38
メタノール	512.5	8.08
エタノール	514.0	6.14
水	647.1	22.06

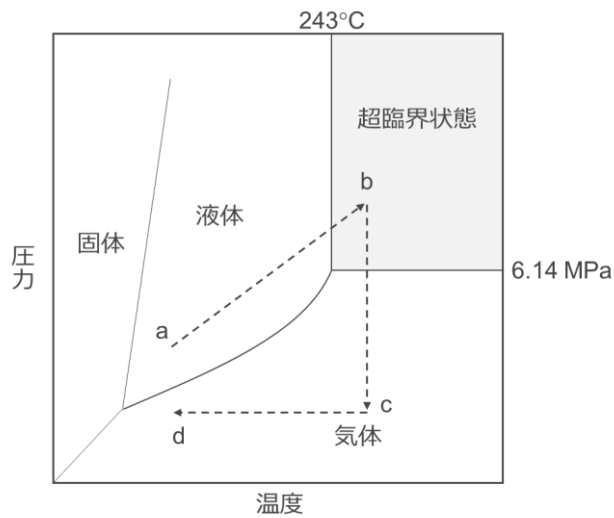


図 1-6 溶媒（ここではエタノールの例）の相平衡とオートクレーブ法の手順([34]図 8 を基に作成)

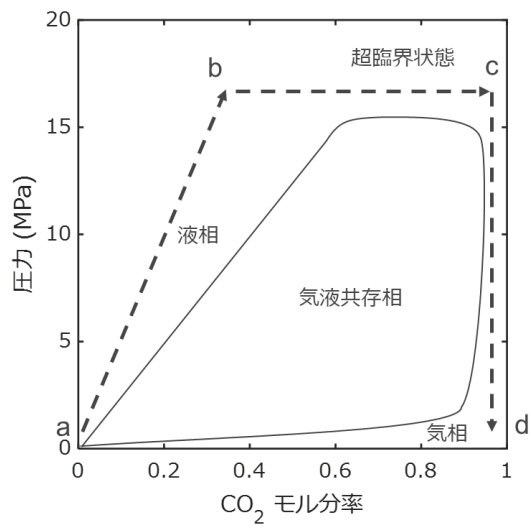


図 1-7 80 °C の CO₂-エタノールの相平衡図と CO₂抽出法の手順([34]図 9 を基に作成)

超臨界乾燥により乾燥させたゲルは、毛細管張力の影響を小さくして乾燥されるため、湿潤ゲルの骨格構造が凍結された乾燥ゲル体として得られる。この乾燥ゲルは湿潤ゲルの溶媒を徐々に蒸発除去したキセロゲルと呼ばれる収縮の大きい緻密な乾燥ゲルに比べ、低いかさ密度と高い気孔率を有する。このような構造を持つ構造体は“空気のようなゲル”すなわちエアロゲルと呼ばれている[35]。

エアロゲルのような構造体は、ゲルに有機基を導入することによっても得られることが報告されている[36–38]。金森らは、メチルトリメトキシシラン(MTMS)を出発原料として用いることで、常圧下での乾燥によってエアロゲルと同等の多孔体を得ることに成功した[37]。この過程では系に界面活性剤を添加してゲル化過程を制御してゲルを作製し、これを常圧下で乾燥してエアロゲルを作製している。この方法で得られたエアロゲルは優れた機械的特性を示し、一軸圧縮において 80% の圧縮後、負荷を除去すると元の形状まで戻るといった特徴を有している。この機械的特性は、有機基を含まないシリカエアロゲルの場合には 4 官能性の剛直なシロキサン ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) 網目により非常に脆いのに対し、有機基を含む場合

- (1) 低い Si-OH 濃度
- (2) 有機基間の反発相互作用
- (3) 架橋密度の低さから生じる非常に柔軟なネットワーク
- (4) 3次元連続ゲル骨格

という特徴を持つために生じるものであると説明されている[37, 39]。

ゾル-ゲル法によるシリカゲルの合成研究はシリカガラスの前駆体とした研究が多く、光ファイバーやフォトマスクなどの高純度シリカガラスが合成されている。キセロゲルを経てシリカガラスを合成する場合、1050 °C で 2 時間の焼結により完全に緻密化するが、その後残存する多量の OH 基により急激な発泡を生じる。一方エアロゲルはキセロゲルより細孔径が大きいため焼結が遅く、緻密化温度は 80 °C ほど高い。また比較的高温まで気孔が開いているため気孔表面の OH 基が加熱時に脱離しやすく、1350 °C まで加熱しても発泡現象は見られないことが知られている[40]。

このエアロゲルを NH_3 中で窒化をする際には、細孔径が大きいため NH_3 ガスのゲル内部への拡散を容易になることが予想される。すなわちエアロゲルをガラスの前駆体とすることで、内部まで窒化した酸窒化物ガラスの作製が期待できる。Szaniawska ら[41]は、ゾル-ゲル法で作製したゲルを、超臨界乾燥を用いて乾燥させることにより比表面積が 430 m^2/g の SiO_2 エアロゲルを作製し、これを窒化することで酸窒化ケイ素ガラスを作製しており、図 1-8 に示すように、1300 °C で窒化することで窒素濃度 24 wt% までの酸窒化ケイ素ガラスが得られることを報告している。

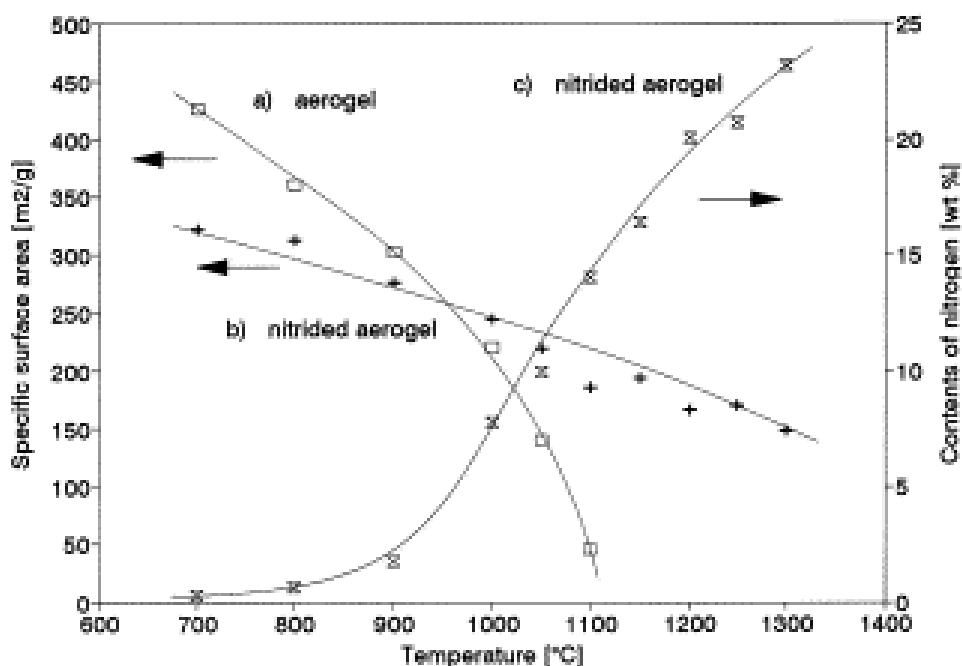


図 1-8 エアロゲルを(a) 空气中 (b) アンモニア中で加熱した場合の比表面積と(c) アンモニア中で加熱されたエアロゲルの窒素含有量の関係[41]

これらの結果は、従来の溶融プロセスに比べて、酸化物ゲルの窒化が酸窒化ケイ素ガラスを得るための有望な方法であることを示しており、ゾル-ゲル法によって達成された高い多孔質微細構造に関連する大きな比表面積が、比較的低い温度での窒化を促進することを示している。しかしながら、これまでの研究においてバルクの酸窒化ケイ素ガラスを作製した例はほとんどなく、そのため光透過特性や屈折率といった光学特性、ビッカース硬さやヤング率といった機械特性、熱伝導率といった熱的特性などの諸特性は明らかになっていない。

1-3 本研究の目的

以上のような背景と既往の研究を踏まえ、本研究では CH_3 基含有シリカエアロゲルの窒化により窒素含有量の高い緻密な酸窒化ケイ素ガラスを作製するためのプロセスを検討する。バルク状の酸窒化ケイ素ガラスを作製し、その機械的・熱的物性を明らかにする。これらの検討により、シリカガラスよりも優れた熱特性および機械特性を有するガラスの開発を目指す。

以下、本論文は図 1-9 のように構成した。下記に概要を示す。

第 2 章「エアロゲルを用いた酸窒化物ガラスの作製」では、 CH_3 基含有シリカエアロゲルの窒化による酸窒化ケイ素ガラスの作製について述べる。本研究では比表面積の大きいエアロゲルや、メチル基を含有するゲルを窒化することで、窒素含有量の高いバルク状の酸窒化ケイ素ガラス合成を行う。また、他成分系として、アルミニウムを加えた $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ゲルの窒化についても検討する。

第 3 章「窒化温度による窒素濃度の増加検討」では第 2 章においてバルク状のガラス作製に成功したゲルを用いて、窒素含有量に対する窒化温度の影響を検討することで、窒素含有量の増加を目指す。様々な窒化温度で作製したガラスの窒素含有量や化学結合状態、炉内のガス分析から、それぞれの温度での反応過程について検討する。

第 4 章「放電プラズマ焼結を用いた酸窒化ケイ素ガラスの作製とその物性評価」では、加圧焼結による酸窒化ケイ素ガラスの焼結を検討し、多量の窒素を含む透明で緻密な酸窒化ケイ素ガラスの作製を目指す。第 3 章では窒素濃度の高いバルク状の酸窒化ケイ素ガラス合成に成功したが、緻密化が不十分であったため、加圧焼結の一つである放電プラズマ焼結 (SPS) を用いて緻密化を検討する。また、作製した酸窒化ケイ素ガラスの光学特性、機械特性、熱的特性の測定を行うことで、これまでに報告されていなかった酸窒化ケイ素ガラスの材料特性を明らかにする。

第 5 章「結論および今後の展望」では、本研究の結論を述べるとともに、酸窒化ケイ素ガラスの物性測定における課題や実用化するための課題について言及する。

第1章 緒論

第2章 エアロゲルを用いた酸窒化物ガラスの作製

第3章 窒化温度による窒素含有量増加と緻密化の検討

第4章 放電プラズマ焼結を用いた酸窒化ケイ素ガラスの作製とその物性評価

第5章 結論および今後の展望

図 1-9 本論文の構成

第2章 エアロゲルを用いた酸窒化物ガラスの作製

2-1 緒言

第1章で述べたように、酸窒化ケイ素ガラスを作製するには、ゾル-ゲル法によって作製したシリカゲルを、超臨界乾燥を用いることで得られるエアロゲルとして窒化することが有効であると考えられる。また、エアロゲルに CH_3 基を添加することで、圧縮応力によって生じるクラックを抑制や、窒化の促進が期待できる。

そこで本章では、これらを組み合わせさせた CH_3 基含有シリカ (SiO_2) エアロゲルの窒化を検討し、窒素含有量の高いバルク状の酸窒化ケイ素ガラス作製を目的とする。エアロゲルの使用と CH_3 基の含有による窒素導入およびバルクガラス形成への影響を検討する。また、その他の組成系として $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ エアロゲルの窒化についても検討する。

2-2 実験

2-2-1 シリカゲルの作製

メチル基を含むシリカエアロゲルはテトラメトキシシラン(TMOS、純正化学、98.0%)とメチルトリメトキシシラン(MTMS、信越化学工業株式会社)から作製した。その概要を図2-1に示す。MTMSとTMOSをメタノール(MeOH 、関東化学、98.0%)に溶解し、塩酸(関東化学、0.1 mol/L)と蒸留水を加え、50 °Cで3時間の還流を行うことで部分加水分解をおこなった(MTMS: TMOS: MeOH : H_2O : $\text{HCl} = x: (1-x): 2.4: 1.3: 1 \times 10^{-5}$; $x = 0, 0.3, 0.5, 0.8$, mol比)。これにアンモニア水溶液(和光純薬、10%)と蒸留水を加え(Si アルコキシド: H_2O : $\text{NH}_3 = 1: 2.7: 6 \times 10^{-4}$)、得られたゾルを内径27 mmのPP容器(マルエム、ニューPP試料管 No.5)に3 mL分取し、35 °Cで静置してゲル化させた。5日間のエージング後、溶媒を脱水エタノール(関東化学、99.9%)で1日ごとに計4回交換し、湿潤ゲルを得た。

エアロゲルを得るために、 CO_2 を用いた超臨界乾燥により湿潤ゲルを乾燥させた。疎水化処理のため、湿潤ゲルを50 °Cの脱水ヘプタン(関東化学、98.0%)に1日浸漬させた。湿潤ゲルを脱水エタノールと共にオートクレーブに移し、40 °Cに加熱した後、オートクレーブに CO_2 ガスを導入して20 MPaまで加圧した。超臨界条件を満たすために1 °C/minで80 °Cまで昇温し、バルブを閉じた後、温度と圧力を2時間維持した。溶媒の抽出のために CO_2 ガスを2 mL/minで流し、残存するメタノールが検出されなくなるまでこれを行った。その後3時間かけて0.1 MPaまで徐々に降圧し、最後に温度を室温まで下げたエアロゲルを得た。また CO_2 超臨界乾燥の効果を評価するため、湿潤ゲルを80 °Cで96時間、大気雰囲気乾燥させて、キセロゲルを得た。

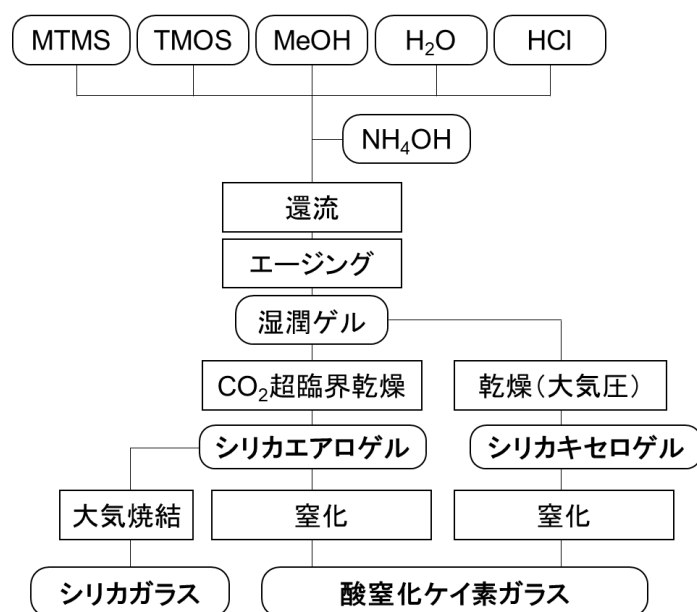


図 2-1 酸窒化ケイ素ガラスおよびシリカガラス作製のフローチャート

2-2-2 SiO₂-Al₂O₃ゲルの作製

酸窒化ケイ素ガラスとは異なる組成として、Eu を添加した SiO₂-Al₂O₃ ゲルを作製し、窒化することで Eu 添加 Si-Al-O-N ガラスを作製した。SiO₂-Al₂O₃ ゲルはテトラエトキシシラン (TEOS) とアルミニウムトリエトキシド (Al(OC₂H₅)₃) から作製した。その概要を図 2-2 に示す。TEOS をエタノール (EtOH、関東化学、98.0%) に溶解し、硝酸 (HNO₃) と蒸留水を加え (TEOS: EtOH: H₂O: HNO₃ =1:1:1 : 0.0027, mol 比)、室温で 1 時間攪拌した後、アルミニウムトリエトキシド (Al(OC₂H₅)₃) を添加し、70 °C で 15 分間還流した。室温に冷却した後、硝酸ユーロピウム六水和物 (Eu(NO₃)₃ · 6H₂O)、H₂O、EtOH、HNO₃ の混合物 (TEOS: Al(OC₂H₅)₃: C₂H₅OH: H₂O: HNO₃: Eu(NO₃)₃ · 6H₂O = 99: 1: 150: 400: 1.1: 0.5) をゾルに加え、ゲル化させて湿潤ゲルを得た。得られた湿潤ゲルから SiO₂-Al₂O₃ エアロゲルを得るために、シリカエアロゲルと同様に CO₂ 超臨界乾燥をおこなった。また、SiO₂-Al₂O₃ キセロゲルは 80– 150 °C の温度で 10 日間かけて乾燥させて得た。なお、窒化前には 500 °C で 12 時間加熱しゲル内の脱炭を行った。

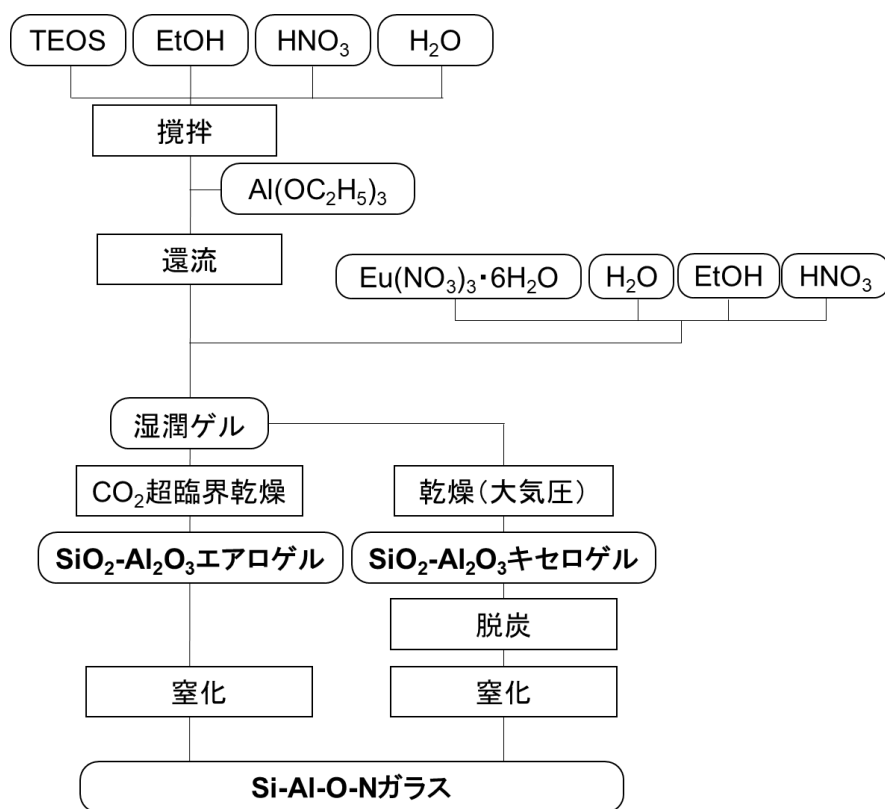


図 2-2 Si-Al-O-N ガラスの作製フローチャート

2-2-3 窒化

得られたシリカゲルの窒化处理はアルミナ (Al_2O_3) 製の炉心管を備えた管状炉 (ニッカトー、TSW-520) を用いて行った。その模式図を図 2-3 に示す。作製したシリカゲルをアルミナボートに入れて管状炉内に導入し、ロータリーポンプを用いてゲージ圧-0.1 MPa まで減圧した後、管内に純 NH_3 ガス (99.999%、昭和電気株式会社) を導入した。ゲージ圧が 0 MPa に到達した後、 NH_3 ガスの流量を 300 mL/min とし、連続的に流し、昇温速度 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ で $750\text{ }^\circ\text{C}$ に昇温した。昇温後 12 時間保持することでゲルの窒化を行った。窒化後は降温速度 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ で降温し、室温に達した後、炉内を N_2 雰囲気へ置換して試料を取り出し、酸窒化ケイ素ガラスを得た。 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ゲルの窒化は石英ガラス製の炉心管を備えた管状炉 (ニッカトー、TSW-520) を用い、シリカゲルの窒化处理と同様に行った。ただし昇降温速度を $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、保持温度を $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 、保持時間を 12 時間とした。

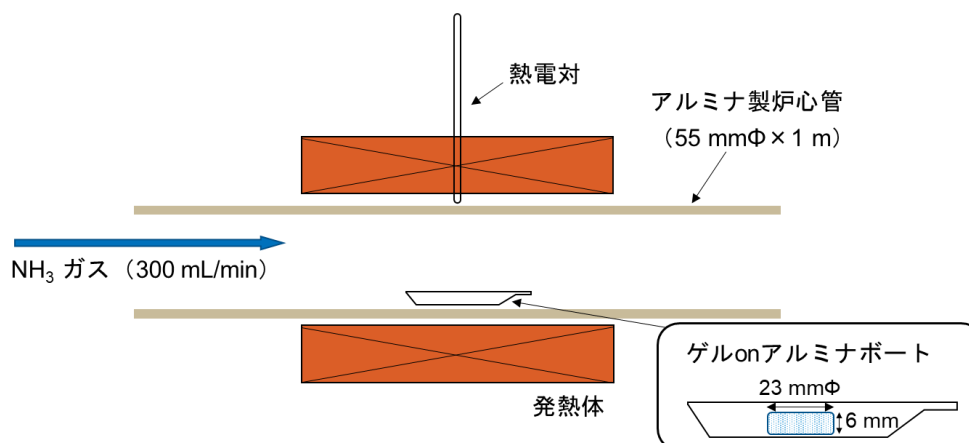


図 2-3 ゲルの窒化に用いた管状炉の模式図

窒化プロセス中の炉内ガス雰囲気について調査するため、ガスクロマトグラフィーを用いて排気ガスの組成分析を行った。焼成炉にはアルミナ (Al_2O_3) 製の炉心管を備えた管状炉 (ニッカー、TSW-520) を用いた。炉内ガスの捕集にはガスサンプリング装置を用いた。図 2-4 に装置の外観を示す。焼成炉の排気側をガスサンプリング装置に接続し、取り付けたガスバッグ (AAAK-1、GL サイエンス社) に排気ガスを捕集した。結露を防ぐために焼成炉とガスバッグをつなぐ配管が加熱可能となっており、本研究では 80 °C に設定した。焼成炉に流量 300 mL/min の NH_3 ガスを流し、室温から 1400 °C まで昇温速度 2 °C/min で昇温する過程で、200 °C ごとにガスを捕集した。

ガスバッグに採取した焼成炉からの排気ガスの組成は、ガスクロマトグラフィー (GC-2014AT、株式会社島津製作所) を用いて分析した。ガスクロマトグラフィーの構成には O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 、ガス分析のカラム (Chromosorb103、信和化学工業株式会社) と NH_3 、 H_2O ガス分析用カラム (Themon 3000+KOH sunpak-A、信和化学工業株式会社) の 2 つのカラムと熱伝導度検出器 (TCD) を備え、キャリアガスに He を用いた。検出器の校正は、 O_2 (1.000%)、 N_2 (0.998%)、 CH_4 (1.060%)、 CO (1.040%)、 CO_2 (1.020%)、He(バランス)からなる標準ガス(Japan Fine Products)、 NH_3 の校正は NH_3 濃度が 20、50、80、100%となる NH_3 と N_2 の混合ガス、 H_2O は H_2O (1.257%)と N_2 (バランス)の混合ガスを用いて校正した。カラムの温度はいずれも 80 °C、TCD の温度は 120 °C とした。



図 2-4 ガスサンプリング装置の外観

2-2-4 評価

乾燥後のゲルの透明性を確認するために、白い格子線（1 cm 幅）の入った黒い紙の上に試料を置いて外観を撮影した。試料のかさ密度は、それぞれの重量と直径、厚さを測定して算出した。

ゲルの微細構造を観察するため、破碎したゲルの断面を走査型電子顕微鏡（SEM：S-4800、日立ハイテクノロジーズ株式会社）を用いて観察した。試料を破碎し、カーボンテープで試料台に固定した。チャージアップを避けるため Pt スパッタを行った後、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。この時、加速電圧を 10.0 kV、エミッション電流を 10.0 μA とした。

ゲルの比表面積および細孔径分布は、窒素ガス吸着法により測定した。測定の前処理として、破碎したゲルを約 30 mg 計り取り、120 °C で 2 時間の真空脱気を行った後、比表面積・細孔分布測定装置（BELSORP-mini、MicrotracBEL Corp.）を用いて窒素ガス吸脱着等温線を測定した。測定時の温度は 77 K とした。得られた吸脱着等温線から Brunauer- Emmett-Teller（BET）法を用いて BET 比表面積を、細孔分布および細孔容積を Barret-Joyner-Halenda（BJH）法を用いて解析した。

シリカゲルを窒化して得られた酸窒化ケイ素ガラスの窒素含有量は、酸素・窒素分析装置（TC- 436AR、日本 LECO 株式会社）を用いて測定した。ここでは、装置に粉碎した試料 3 mg をスズカプセルに秤取り、ニッケルバスケットに移した。これを分析装置に投入し、純ヘリウムガス雰囲気中で加熱融解し、脱離した N_2 ガスを熱伝導度検出器で定量し

た。また $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ゲルの窒化により得られた Si-Al-O-N ガラスの組成分析には、蛍光 X 線 (XRF) 分析装置 (ZSX Primus II、Rigaku) を用いた。

試料の化学結合状態を評価するため、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR、PerkinElmer, Spectrum GX2000R) を用いて赤外吸収スペクトルの測定を行った。サンプルおよび KBr をメノウ乳鉢で粉砕し、サンプル粉末: KBr = 1: 400 の重量比で混合してサンプル-KBr 混合粉を得た。これを 15 mg 計り取り、錠剤成型機 (日本分光、10 φ) を用いて真空で 14 MPa、3 分間の加圧を行うことで KBr ペレットを作製した。このペレットを FT-IR を用いて測定することにより、サンプルの赤外吸収スペクトルを測定した。表 2-1 に測定条件を示す。

表 2-1 FT-IR の測定条件

測定範囲	370–7800 cm^{-1}
波長間隔	1.0 cm^{-1}
分解能	4.00 cm^{-1}
積算回数	5 回
雰囲気	N_2
Beam Splitter	KBr

2-3 結果

2-3-1 乾燥ゲル

乾燥後のシリカゲルの試料写真を図 2-5 に示す。大気圧で乾燥させたシリカキセロゲル ($x = 0$ 、図 2-5(a)) は直径が 15 mm に収縮し、無色透明であった。一方、超臨界乾燥を用いて得られたシリカエアロゲル ($x = 0$) は直径約 23 mm と収縮が比較的少なく、青みを帯びた半透明を示した。これは短波長の光のレイリー散乱によるものであり[42, 43]、作製したエアロゲルが可視光の波長よりも小さな粒子や細孔で構成されていることを示している。表 2-2 にゲルのかさ密度を示す。シリカキセロゲル ($x = 0$) のかさ密度が 1.1 g/cm^3 であるのに対し、シリカエアロゲル ($x = 0$) では 0.28 g/cm^3 と低密度なゲルが得られた。 CH_3 基を導入したゲルに対して超臨界乾燥を行った場合も、 $x = 0$ のゲルと同様に、直径 23 mm 程度のシリカエアロゲルが得られた。ただし原料中の MTMS 濃度 (x) が高くなるにつれて白色化し、特に $x = 0.8$ のゲルは白く不透明であった。ここでシリカエアロゲルの断面を、SEM を用いて観察した結果を図 2-6 に示す。半透明で得られた $x = 0\text{--}0.5$ のシリカエアロゲルでは 20 nm 程度の微細な粒子で構成されているのに対し、白濁した $x = 0.8$ のゲルでは比較的大きな粒子と細孔が見られた。この比較的大きな粒子と孔による光散乱が、白く不透明な理由だと考えられる。

また、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ゲルの乾燥後、脱炭後の試料写真を図 2-7 に示す。乾燥後の $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ キセロゲルでは褐色の着色が見られた。これはゲル中に残留する炭素による着色であると考えられたため、脱炭処理 (2-2-2 参照) を行ったところ、着色は改善され、破碎された。これは加熱により残留炭素が CO_2 ガスとして除去されたためだと考えられる。一方で、エアロゲルは無色透明であり、内部に亀裂が見られたが、バルク形状は維持された。すなわち $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ゲルにおいても、超臨界乾燥を用いることで収縮が少なく、体積の大きなエアロゲルを得ることができた。

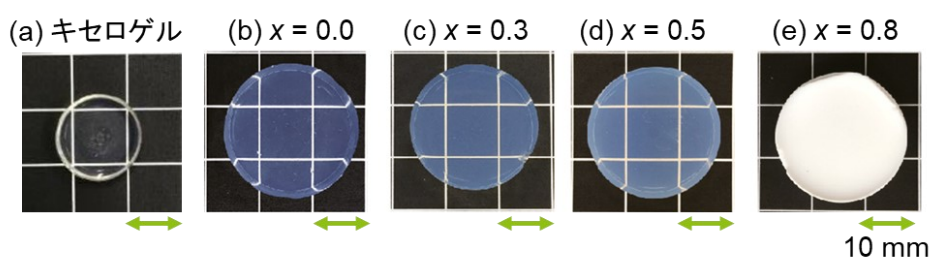


図 2-5 シリカゲルの試料写真

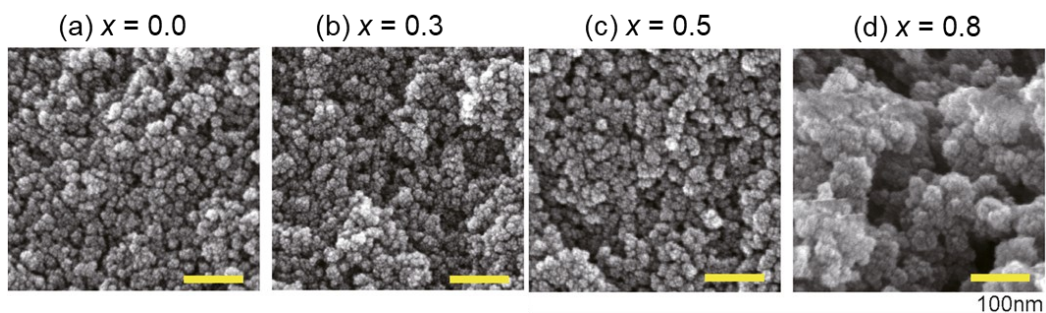


図 2-6 シリカエアロゲルの断面 SEM 画像

表 2-2 乾燥ゲルのかさ密度、BET 比表面積および細孔容積

	x	かさ密度 (g/cm ³)	BET 比表面積 (cm ² /g)	細孔容積 (cm ³ /g)
シリカキセロゲル	0	1.1	831	0.63
シリカエアロゲル	0	0.28	1030	2.31
	0.3	0.28	1040	2.38
	0.5	0.28	1060	2.55
	0.8	0.26	596	0.75

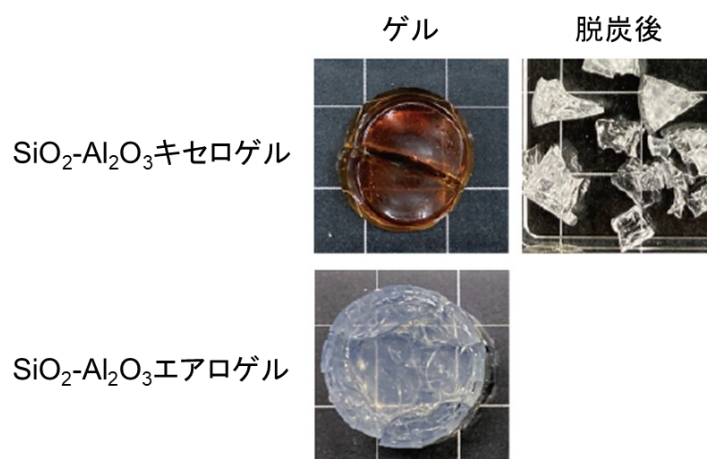


図 2-7 SiO₂-Al₂O₃ゲルの試料写真

窒素ガス吸着を用いて測定したのシリカゲルの吸脱着等温線を図 2-8 に示す。キセロゲルの吸脱着等温線は、マイクロ孔の存在の可能性を示すタイプ I に分類された。一方、エアロゲルの吸脱着等温線は、多くのメソ孔(2-50 nm の細孔)が存在することを示すタイプ IV に分類された[44]。 $x = 0.8$ のエアロゲルの吸脱着等温線もタイプ IV に分類されたが、マイクロ孔領域では他のエアロゲルに比べて吸着ガス量が少ないことがわかった。図 2-8 から BET 法を用いて算出した BET 比表面積と細孔容積を表 2-2 に示す。 $x = 0-0.5$ のエアロゲルの比表面積は約 1000 m²/g、キセロゲルの比表面積は 800 m²/g であった。これらの値は、過去の報告[45]で得られた値と同程度である。エアロゲル ($x = 0$) とキセロゲル

の全細孔容積を比較すると、エアロゲルは約4倍も大きな値を示した。また、 $x = 0.8$ のエアロゲルの比表面積は、他の試料に比べて明らかに小さかった。

図 2-8 の吸脱着等温線から BJH 法を用いて細孔径分布の解析を行った。その結果を図 2-9 に示す。キセロゲルでは 10 nm 以下の細孔が存在する一方で、10 nm 以上の細孔はほとんど見られなかった。これに対しエアロゲル ($x = 0-0.5$) では 10-20 nm の細孔が確認でき、キセロゲルよりも大きな細孔が残存していることがわかった。エアロゲル同士で比較すると、 $x = 0-0.5$ のゲルでは x が増加するにつれて大きな細孔の割合が増えることが分かった。一方で $x = 0.8$ はほとんどメソ孔の存在が確認できなかった。これは図 2-5 の SEM 像より他のゲルと比較して大きな 2 次粒子と細孔が確認されていることから、 N_2 ガス吸着で測定できる細孔サイズ(100 nm)を超えてしまったためだと考えられる。

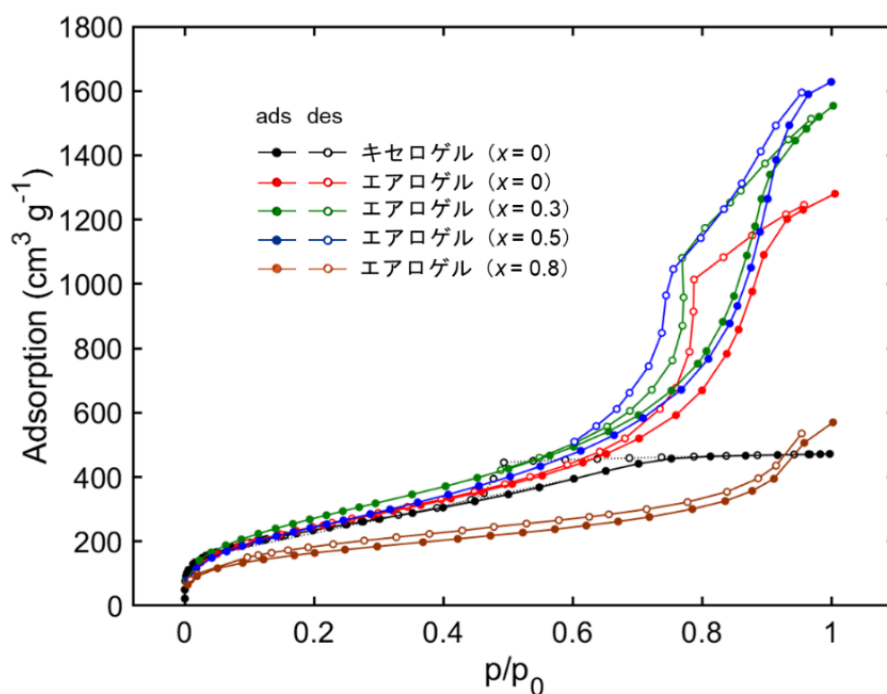


図 2-8 シリカゲルの吸脱着等温線

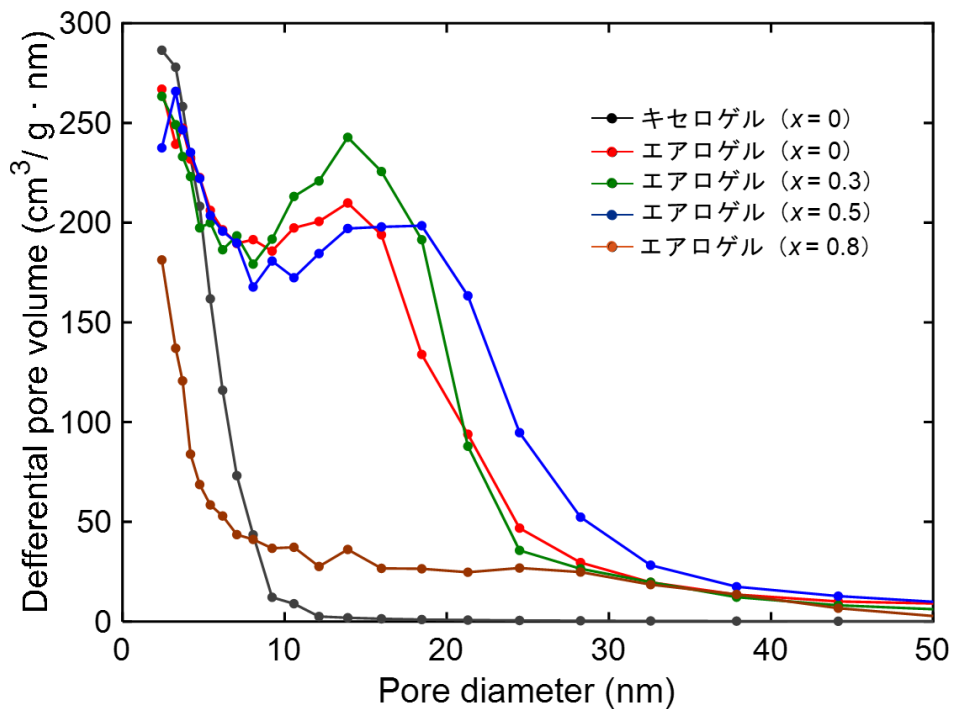


図 2-9 シリカゲルの細孔径分布 (図 2-8 の吸着等温線から BJH 法により算出)

FT-IR を用いて測定したシリカエアロゲルの $600\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ における赤外吸収スペクトルを図 2-10 に示す。ただし強度は最大強度のピークで規格化した。いずれのゲルでも 1080 cm^{-1} 付近にピークの極大と 800 cm^{-1} にピークが見られ、このピークはそれぞれ[≡Si-O-Si≡]の非対称伸縮と変角に対応する[46]。また、 CH_3 基を含有する $x = 0.3\text{--}0.8$ のゲルでは 780 cm^{-1} と 1275 cm^{-1} にピークが見られ、それぞれ[Si-C]変角と[Si-C]伸縮に対応する[47, 48]。これらの吸収は x の増加に伴って強くなっていることから、 CH_3 基の結合したシリカゲルが作製できたことが確かめられた。 CH_3 基を含まない $x = 0$ のゲルにおいて 960 cm^{-1} に見られるピークは[Si-OH]による吸収であり[49]、ゲル中に多量の[Si-OH]が存在することを示している。このピークは CH_3 基を含む $x = 0.3\text{--}0.8$ のゲルでは小さくなっていることから、 CH_3 基の導入によってゲル中の[Si-OH]は減少していることが考えられる。

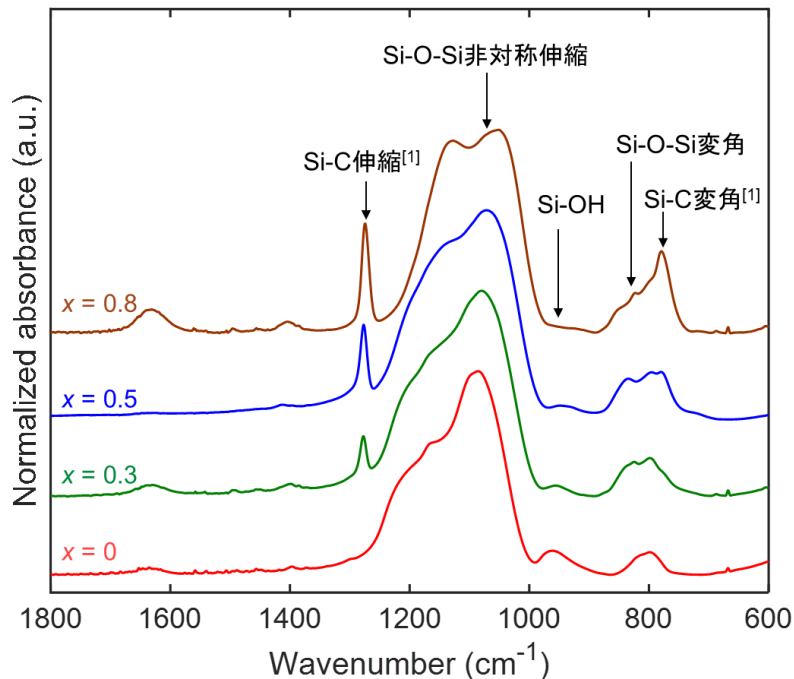


図 2-10 シリカエアロゲルの赤外吸収スペクトル
強度は 1090 cm^{-1} 付近に見られる $[\equiv\text{Si-O-Si}\equiv]$ 非対称伸縮のピークの強度により規格化

2-3-2 窒化サンプル

シリカエアロゲルを NH_3 雰囲気中、 $750\text{ }^\circ\text{C}$ で加熱することで窒化を行った。窒化後の試料の外観を図 2-11 に示す。 CH_3 基を含まない $x=0$ のゲルについて比較すると、キセロゲルでは窒化過程で破碎されたが、エアロゲルはクラックが入ったのみであり、バルク形状は維持された。この結果は、エアロゲルを利用することにより窒化時の破壊を抑制する効果が得られることを示しているように思われる。また CH_3 基を添加したエアロゲルを用いた場合には、クラックの発生を抑制して窒化することができた。これらの試料についてかさ密度を測定すると、 $x=0.3$ 、 0.5 、 0.8 の時、それぞれ 0.62 、 0.50 、 0.47 g/cm^3 であった。窒化前のエアロゲルのかさ密度 (0.28 g/cm^3 、表 2-2 参照) と比較すると収縮による密度の増加が見られたが、 x が増加するにつれてわずかに減少した。これらの結果から、 CH_3 基の添加が窒化によるゲルの収縮およびクラックの発生を抑制する要因であると考えられる。破碎した試料の正確な体積を評価できなかったため、 $x=0.3$ 、 0.5 、 0.8 のゲルについてのみ窒化後のかさ密度を測定すると、それぞれ 0.62 、 0.50 、 0.47 g/cm^3 であった。

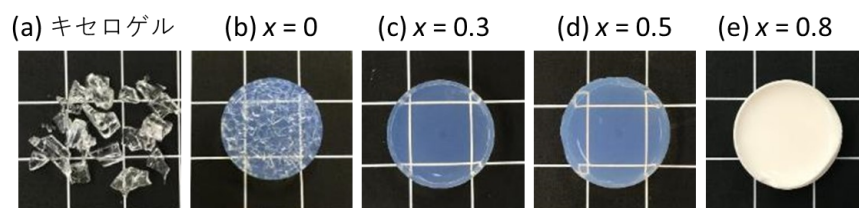


図 2-11 750 °C で窒化したシリカエアロゲルの試料写真

酸素・窒素分析装置によって測定した、750 °C で窒化した酸窒化ケイ素ガラスの窒素含有量を図 2-12 に示す。CH₃基を含まない $x = 0$ のゲルについて見ると、エアロゲルの窒素含有量はキセロゲルよりも高くなった。エアロゲルを利用することによる窒素濃度増加の傾向は、Al を添加したゲルにおいても見られた。SiO₂-Al₂O₃ ゲルを 1000 °C で窒化して得た Si-Al-O-N ガラスについて XRF を用いて分析した結果を表 2-3 に示す。キセロゲルを窒化した際の窒素含有量は 0.9 at%であったが、エアロゲルでは 19.8 at%まで増加した。この違いは、ゲルの比表面積の違いによるものであると考えられる。実際、本研究では比表面積が高い (1030 m²/g) シリカエアロゲルを 750 °C で窒化することで窒素濃度は 2 mass%を超えており、この値は過去に報告された比表面積が 430 m²/g のシリカゲルを 800 °C で窒化した際の値[41]よりも高くなっている。また、CH₃基を添加した際には、窒素濃度は x の増加に伴って増加し、 $x = 0.5$ のエアロゲルを窒化した際には 4.7 mass%の窒素を含む透明な多孔質ガラスが得られた。このことは、CH₃基の添加がクラックの抑制だけでなく、窒素濃度の増加にも寄与することを示している。

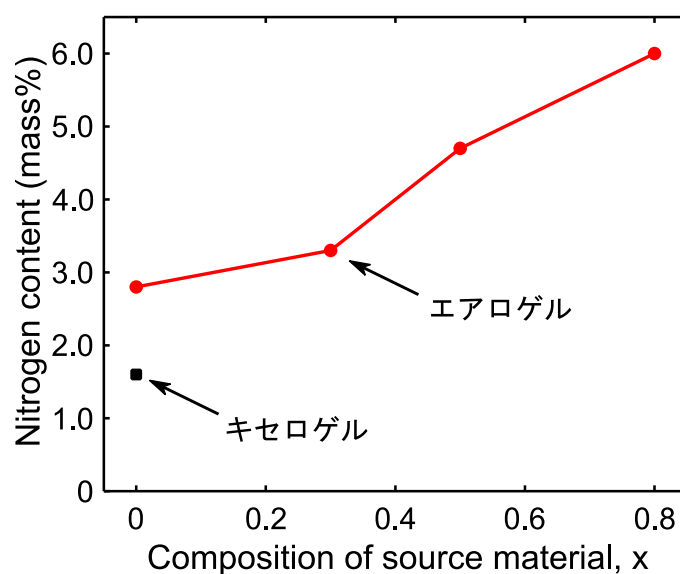


図 2-12 750 °C で窒化した酸化ケイ素ガラスの窒素含有量

表 2-3 1000 °C で窒化した Si-Al-O-N ガラスの組成

ゲルの種類	XRF 分析値 (at%)				
	Si	Al	Eu	O	N
キセロゲル	32.4	0.39	0.19	66.0	0.9
エアロゲル	31.4	0.22	0.40	48.2	19.8

FT-IR を用いて測定した窒化後のサンプルの赤外吸収スペクトルを図 2-13 に示す。窒化前のゲルと同様にいずれのサンプルでも $[\equiv\text{Si-O-Si}\equiv]$ の非対称伸縮に対応する 1080 cm^{-1} のピークの極大と、 $[\equiv\text{Si-O-Si}\equiv]$ の変角に対応する 800 cm^{-1} のピークが見られ[46]、これらのピークの形状は CH_3 基量(x)に関わらずおおよそ一致した。窒化前において CH_3 基を含有するゲルで見られた $[\text{Si-C}]$ の振動に対応する 780 cm^{-1} と 1275 cm^{-1} のピークは、すべてのゲルで見られなくなった。 960 cm^{-1} には新たに Si-N のピークが見られ、窒素含有量が多いサンプルほど吸収が強くなった。これらのことから 750 °C の窒化においてゲル中の CH_3 基は脱離し、 NH_3 とゲルが反応することで Si-N 結合を形成していることが確認された。

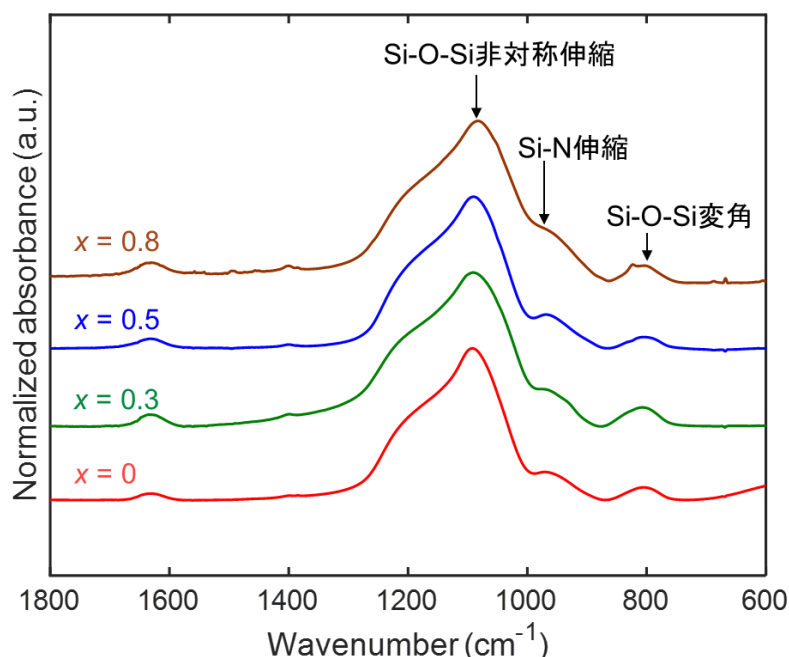


図 2-13 窒化後のサンプルの赤外吸収スペクトル
強度は 1090 cm^{-1} 付近に見られる $[\equiv\text{Si-O-Si}\equiv]$ 非対称伸縮のピークにより規格化

2-3-3 窒化時のガス分析

ガスクロマトグラフィーを用いた炉内ガスの分析結果をについて、 NH_3 と N_2 の濃度変化を図 2-14(a)に、2%までの低濃度域の変化を図 2-14(b)に示す。これらの結果は $1400\text{ }^\circ\text{C}$ まで $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温した際の排ガスを分析した結果であり、シリカエアロゲル ($x = 0.5$) の有無による炉内ガスの変化を比較した。図 2-14(a)より、シリカゲルが存在しない場合には、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 付近まで NH_3 濃度の変化が見られず、 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上では NH_3 の減少と N_2 の増加が見られた。これは NH_3 の熱分解によるものと考えられる[50–52]。しかしながら、炉の温度を $1400\text{ }^\circ\text{C}$ に設定した場合でも排気ガスから NH_3 が検出された。熱力学的平衡から NH_3 の分解を検討すると、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ を越えると 99%の NH_3 が分解する[53]。この温度域の違いは、ガス流量や炉内の温度分布による影響だと考えられる。すなわち本実験の条件においては、 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ までの高温でも NH_3 分子が試料表面に到達する確率があることを示している。シリカエアロゲルを炉内に設置した場合には、設定温度が $900\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ に到達した際に、試料なしの場合と比較して明らかに NH_3 濃度の減少が見られた。一方で $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の温度域では NH_3 の濃度が試料なしの場合よりも高いことがわかった。図 2-14(b)より低濃度域の変化では、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 付近で NH_3 濃度が低下し、相対的に N_2 濃度が増加した。これは NH_3 がエアロゲルに吸着されたため、見かけ上 N_2 濃度が上昇したと考えている。その後 $600\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ で CH_4 ガスが検出された。これはエアロゲルに含ま

れる CH_3 基が脱離したものであり、600 °C 付近で吸着された NH_3 との反応によって脱離したと考えられる。

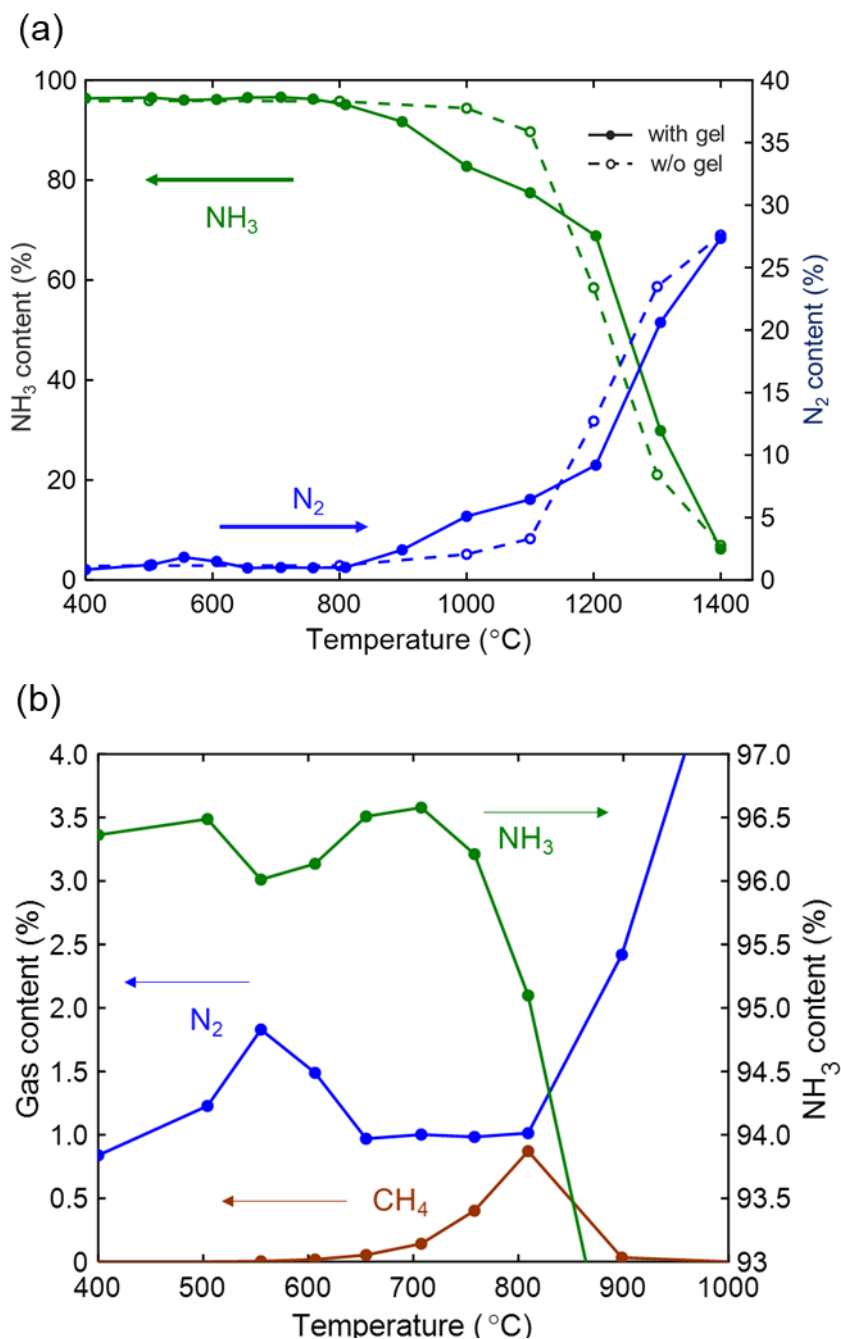


図 2-14 流量 300 mL/min で NH_3 を流し、2 °C/min で 1400 °C まで昇温した際の昇温過程における(a)炉内ガス中の NH_3 と N_2 ガスの濃度変化および(b) 低濃度域 (0–2 %) の変化。ただし実線はシリカゲルがある場合、破線は試料なしの場合を表しており、(b)には 1000 °C までの変化を示した。

2-4 考察

2-4-1 CH₃基の効果

以上の検討により、CH₃基を導入したシリカエアロゲルを NH₃ 雰囲気、750 °C で窒化することにより、窒化時のクラックを抑制してバルク状の酸窒化ケイ素ガラスが作製できた。また、導入する CH₃ 基量(x)が増加するにしたがって窒素含有量は増加した。ここでは CH₃ 基導入の効果について考察する。

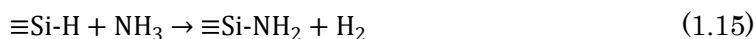
まず、クラックの抑制効果について考察する。1-2-4 で示したように、既往の研究よりシリカエアロゲルに CH₃ 基を導入することで優れた機械的特性を示すことが知られており、この特性は

- (1) 低い Si-OH 濃度
- (2) 有機基間の反発相互作用
- (3) 架橋密度の低さから生じる柔軟なネットワーク
- (4) 3次元連続ゲル骨格

の特徴を持つことにより説明されている[37, 39]。

本実験の場合、CH₃ 基を導入したシリカエアロゲルを 750 °C で窒化することにより、窒化時のクラックを抑制してバルク状の酸窒化ケイ素ガラスの作製に成功している。一方で FT-IR の結果より 750 °C の窒化で CH₃ 基は消失しており、ガス分析の結果より 600-800 °C で CH₄ ガスが検出された。これらの結果は、CH₃ 基によるクラックの抑制効果が CH₃ 基の脱離後も持続していることを示している。このことから、上記の特徴における(3)架橋密度の低さから生じる柔軟なネットワークがクラックの抑制効果の要因であると考えている。ゾル-ゲル反応において CH₃ 基は [Si-O-Si]の架橋を阻害する。このためゲルのシロキサン結合による架橋密度が低下し、CH₃ 基の無いゲルよりも大きな弾性変形を可能にする。このゲルの低い架橋密度は CH₃ 基が脱離した後でも、[SiO₄]ネットワークの重合終了まで残っている可能性があり、窒化時の破碎の抑制を説明すると考えられる。

次に、CH₃ 基の導入による窒化含有量の増加について検討する。CH₃ 基を含有するゲルと NH₃ の反応は、以下のように提案されている[30]。



本実験においては、炉内ガス分析の結果より、600-800 °C において CH₄ ガスが検出された。この実験的事実から、(1.14)、(1.15)式の反応は逐次的に進行しており、次のような反応となっていると考えられる。

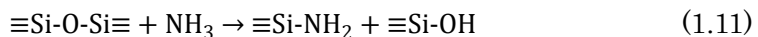
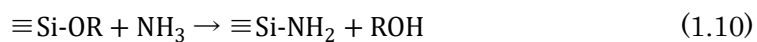
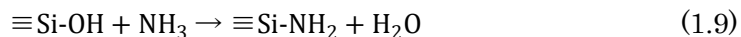


このような窒化反応により、添加する CH_3 基量が増加するにしたがって窒素含有量が増加したと考えられる。一方で、 CH_3 基を導入していない $x = 0$ のゲルについてもエアロゲルを利用することで窒素含有量が増加している。これは、ゲル中に存在する Si-OH が NH_3 と反応したためだと考えられる。FT-IR の結果より、 CH_3 基を添加したエアロゲルでは見られなかった Si-OH 基による吸収が CH_3 基を含まないエアロゲル ($x = 0$) では見られていることから、この窒化反応が考えられる。このことについては次項で考察する。

2-4-2 エアロゲルを用いる効果

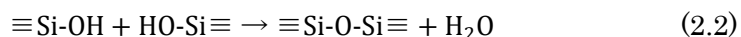
本実験では比表面積が大きく、細孔径が大きなエアロゲルを利用することで、キセロゲルよりも窒素含有量が増加し、またバルクの形状を保つことがわかった。

まず窒素含有量の違いについて考察する。 CH_3 基以外のゲルと NH_3 の反応について、既往の研究より次の反応が提案されている[4, 25, 27, 28]。



これらの反応が生じているという実験的事実は本研究からは得られていないが、ゲルの FT-IR の結果より、 CH_3 基を含まない場合にはゲル中に Si-OH が多く存在していた。すなわち、 750°C において $\equiv\text{Si-OH}$ は窒化反応に寄与していると考えられる。

また、キセロゲルを窒化した際にはゲルが破砕したのに対し、エアロゲルでは CH_3 基を含まない場合でもバルク形状を保っていた。このことについて、細孔径の違いから考察する。一般にゾル-ゲル法の焼結過程における亀裂の主な原因は、残留溶媒の気化や残留有機物の酸化、脱水縮重合で生じる炭酸ガスや水などのガス発生によって生じる応力であると考えられている[54]。本実験においては、 CH_3 基を含まないゲルを焼成した場合、(1.9)式による H_2O の発生のほかに、次式のような脱水反応が進行すると考えられる。



すなわち本実験における焼成時に発生する亀裂の主な原因は、(1.9)、(2.2)式の進行によって H_2O ガスが脱離する際にゲルに発生する応力によるものであると考えられる。この時生じる応力の大きさは、細孔径を大きくすることで小さくなることが知られている[54]。図

2-9 より、 CH_3 基を含まない $x = 0$ のシリカゲルの細孔径は、キセロゲルが 10 nm 以下のみ存在しているのに対し、エアロゲルでは 10–20 nm 程度の比較的大きな細孔が存在していることから、本実験においても細孔径の大きなエアロゲルを用いることで焼成時のクラックを抑制したと考えられる。この効果は CH_3 基を含有する場合でも生じると考えられ、多量の CH_4 が脱離してもクラックを生じなかったのは、ゲルの柔軟性に加え、細孔径の大きさも寄与していると考えられる。

2-5 結論

第 2 章では、 CH_3 基含有シリカエアロゲルを窒化することで、窒素含有量の高いバルク状の酸窒化ケイ素ガラス作製を目的とし、エアロゲルの使用と CH_3 基の含有による窒素導入およびバルクガラス形成への影響を検討した。超臨界乾燥を用いることで得られたエアロゲルは常圧で乾燥させたキセロゲルと比較して比表面積や細孔径が大きく、これを 750 °C で窒化することで窒素濃度の増加が見られた。またキセロゲルは窒化により破碎されたが、エアロゲルを用いた場合にはバルク形状を保った。 CH_3 基を添加したエアロゲルを窒化した場合には、窒化プロセス中のクラックを抑制し、バルク状の酸窒化ケイ素ガラスの作製に成功した。窒素濃度は CH_3 基量が増加するにしたがって増加し、 CH_3 基の添加は窒素含有量の増加にも効果があることが明らかとなった。このことから、 CH_3 基含有シリカエアロゲルを利用することはバルクの酸窒化ケイ素ガラスの作製に有用であることがわかり、 $x = 0.5$ のシリカエアロゲルを 750 °C で窒化したとき 4.7 mass% の窒素を含む透明なガラスの作製に成功した。

第3章 窒化温度による窒素濃度増加の検討

3-1 緒言

第2章での検討により、 CH_3 基含有シリカエアロゲルを利用することはバルクの酸窒化ケイ素ガラスの作製に有用であることが示された。しかしながら $750\text{ }^\circ\text{C}$ の窒化では細孔が存在しており十分な緻密化が進行していない。緻密化の進行のためにはより高温での処理が必要である。加えて、窒化温度を向上させることでゲルと NH_3 の反応効率が向上すれば、更なる窒素含有量の向上が期待される[41]。

そこで本章では、シリカエアロゲルの窒化温度を上げていくことで窒素含有量の増加および密度の増大を目的とした。第2章の結果より、 $x = 0.5$ において透明でクラックのない、 4.7 mass\% の窒素を含むサンプルが得られた。そこでこのゲルについて窒化温度を変化させ、窒素含有量と密度の変化を調査する。

3-2 実験

3-2-1 サンプル作製

CH_3 基を含むシリカエアロゲルを、2-2-1と同様にテトラメチルオルソシリケート (TMOS、純正化学、98.0%) とメチルトリメトキシシラン (MTMS、信越化学工業株式会社) から作製した。ただし、 $\text{MTMS}:\text{TMOS} = 0.5:0.5$ ($x = 0.5$) とした。

得られたシリカゲルの窒化処理は2-2-3と同様にアルミナ (Al_2O_3) 製の炉心管を備えた管状炉 (ニッカトー、TSW-520) を用いて行った。ただし、保持温度を $750\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$ の所定の温度で12時間保持して窒化することで酸窒化ケイ素ガラスを得た。この時、昇降温速度は $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。

3-2-2 評価

窒化後の試料のかさ密度を、それぞれの重量と直径、厚さに基づいて算出した。比表面積および細孔径分布は、窒素ガス吸着法により測定した。測定の前処理として、破碎した試料を約 30 mg 計り取り、 $120\text{ }^\circ\text{C}$ で2時間の真空脱気を行った後、比表面積・細孔分布測定装置 (BELSORP-mini、MicrotracBEL Corp.) を用いて窒素ガス吸脱着等温線を測定した。測定時の温度は 77 K とした。得られた吸脱着等温線から Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法を用いて BET 比表面積を、細孔分布および細孔容積を Barret-Joyner-Halenda (BJH) 法を用いて解析した。

窒素含有量は、酸素・窒素分析装置 (TC-436AR、日本 LECO 株式会社) を用いて測定した。ここでは、装置に破碎した試料を装填し、純ヘリウム (He) ガス中で加熱して融解させ、脱離した N_2 ガスを熱伝導度検出器で定量した。窒化した試料の結晶化の有無を確認するため、X線回折 (XRD) 装置 (SmartLab, Rigaku) を用いた分析を行った。窒化後の試料を粉碎し、ガラスホルダーに充填して測定した。X線源には $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、ス

キャン速度を 4 deg/min、スキャンステップを 0.02 deg とした。

試料の化学結合状態を、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) を用いた赤外吸収スペクトル測定、および走査透過電子顕微鏡 (STEM) に搭載した電子エネルギー分析装置 (Enfina、Gatan Inc) を用いた電子エネルギー損失分光法 (EELS) で分析した。FT-IR においては 4000–600 cm^{-1} の領域について測定し、特に 1600–600 cm^{-1} の領域ではガウス関数を用いてフィッティングおよびピーク分離を行い、窒化温度に対する振動モードの変化を分析した。

さらに、得られたガラス試料の熱的特性として、示差熱分析 (DTA : 2000SA、Bruker Japan K.K) によって分析した。試料約 10 mg を Al_2O_3 パンに測りとり、装置に移して測定した。分析は標準を Al_2O_3 とし、 N_2 フロー (200 mL/min) 下、昇温速度 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ で行った。

3-3 結果

3-3-1 サンプルの窒素含有量と密度

異なる窒化温度で窒化したサンプルの外観およびその SEM 画像を図 3-1 に示す。試料写真より窒化温度の上昇に伴い試料の透明度が低下したものの、すべての温度でクラックは発生しなかった。窒化温度を 1400 $^\circ\text{C}$ とすると、試料は不透明になった。窒化によって試料の直径が小さくなっていることから、窒化中に試料が収縮し、緻密化したことがわかる。また、図 3-1(B)に示す SEM 画像から、1000 $^\circ\text{C}$ を超える温度での窒化の後にも、試料を構成する粒子の存在が確認された。1200 $^\circ\text{C}$ までの窒化では粒子の大きさに大きな変化が見られない一方で、窒化温度を 1400 $^\circ\text{C}$ とした試料では、粒子同士の結合と、それに起因する比較的大きな孔の形成が見られた。このような構造が、可視領域の透過率を低下させる原因となっていると考えられる。

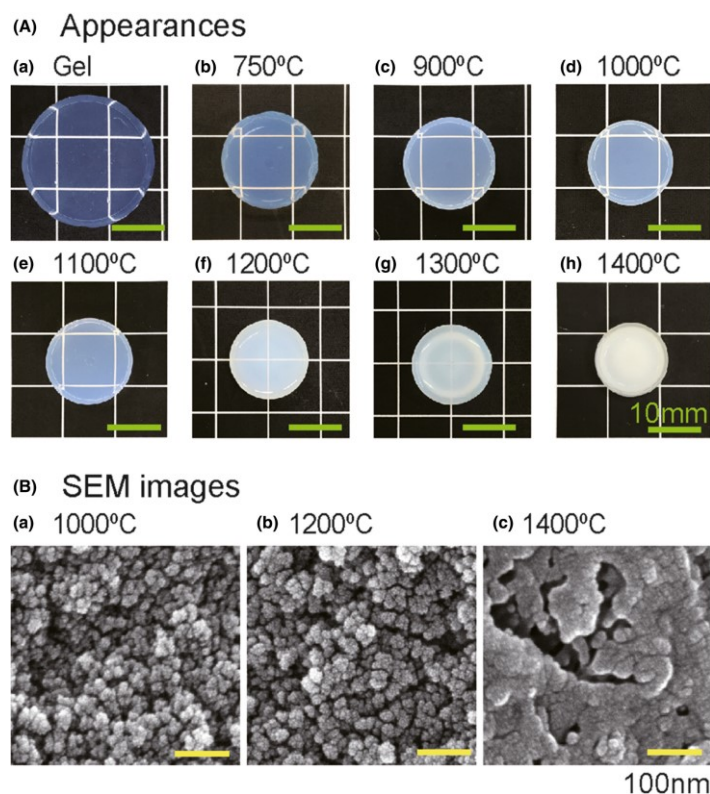


図 3-1 CH_3 基含有ゲル ($x=0.5$) を異なる温度で窒化した (A) 試料の外観と (B) 断面走査型電子顕微鏡 (SEM) 像

窒素ガス吸着を用いて測定した酸窒化物ガラスの吸脱着等温線を図 3-2(a)に示す。窒化後の試料においても、エアロゲルと同様にタイプ IV に分類された[44]。一方で窒化により吸着量は低下しており、特に 900 °C まで窒化温度を上昇させることで吸着量が大きく変化することがわかった。900–1100 °C では吸着量は大きく変化しなかったが、1200 °C の窒化ではわずかに吸着量の低下が見られ、1400 °C では大きく低下した。吸脱着等温線から BJH 法を用いて細孔径分布の解析を行った。その結果を図 3-2(b)に示す。窒化温度ごとの違いを比較すると、750 °C から 900 °C の間では 10 nm 以下の比較的小きな細孔が減少しており、一方で 10–25 nm 程度の比較的大きな細孔には大きな変化がないことがわかる。窒化温度を上昇させても 1100 °C までは変化が見られなかったが、1200 °C 以上ではこれらの細孔の収縮が見られた。

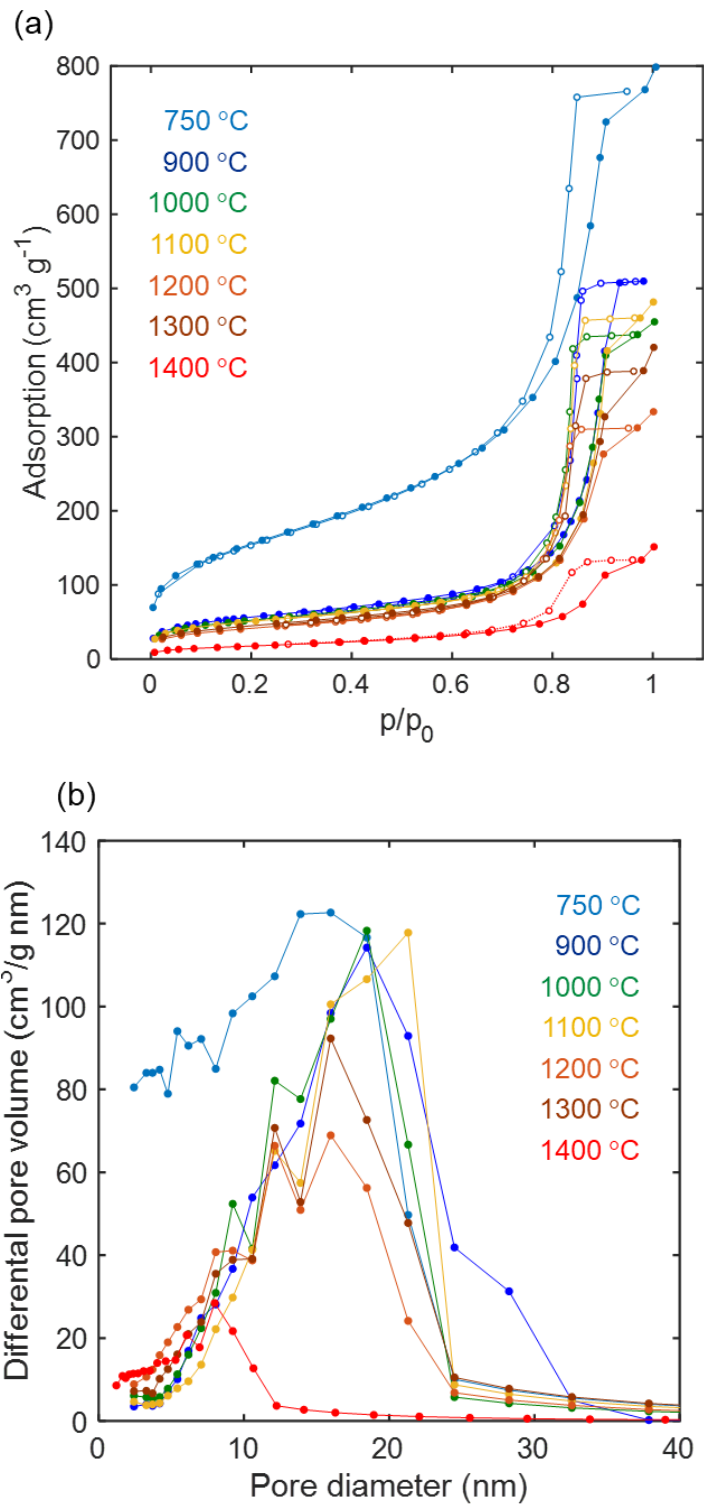


図 3-2 窒素ガス吸着法により測定した酸窒化物ガラス試料の(a)吸脱着等温線および(b) BJH 法により分析した細孔径分布

これらの試料について窒素含有量とかさ密度を窒化温度に対してプロットし、**図 3-3** に示す。窒素含有量は窒化温度の上昇とともに徐々に増加し、特に 1000–1200 °C で大きく増加、1200 °C 以上ではおおよそ一定となった。最大の窒素含有量は 11.7 mass%であった。試料のかさ密度は窒化温度の上昇に伴って増加した。窒化前に 0.28 g/cm³であったかさ密度は、900 °C での窒化後に 0.8 g/cm³まで増加し、1100 °C までほぼ一定であった。窒化温度が 1200 °C 以上ではさらに明確な密度の増加が見られ、窒化温度とともに単調に増加した。最終的に 1400 °C で処理すると、かさ密度は 1.8 g/cm³に達した。これは相対密度で 75%であり、1400 °C での窒化でも多孔質であることがわかった。第 1 章で述べたようにシリカゲルを大気中で焼結させると 1050 °C 前後で緻密化し、密度は 2.2 g/cm³に達する[40]が、1400 °C の窒化でも完全な緻密化には至らなかった。

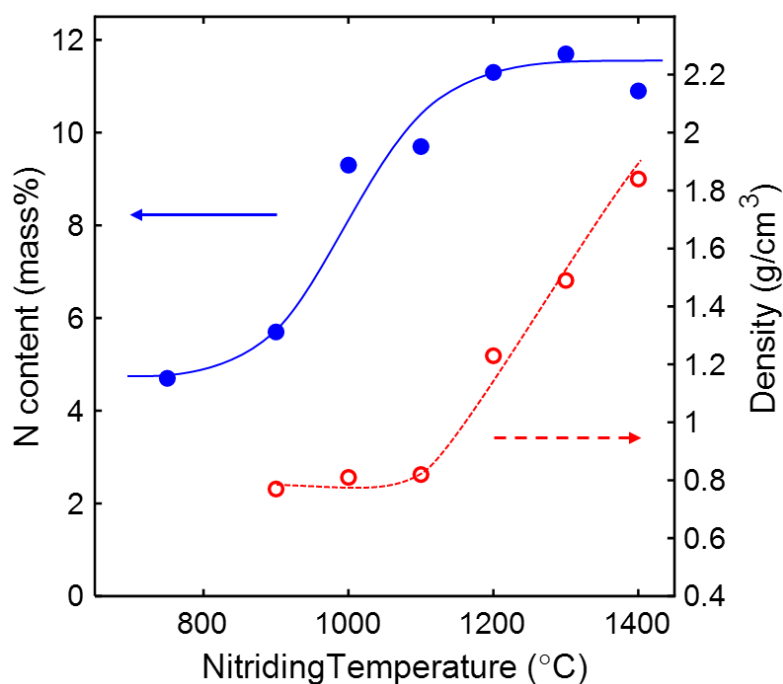


図 3-3 CH₃基含有シリカエアロゲル($x=0.5$)の窒化によって得た酸窒化ケイ素ガラスの窒化温度に対する窒素含有量およびかさ密度の変化

3-3-2 窒化サンプルの結合状態

酸窒化ケイ素ガラスが形成されている証拠は、XRD 測定および STEM 観察によって得られた。900–1400 °C で窒化した試料の XRD パターンを図 3-4 に示す。いずれの窒化温

度でも結晶化によるピークは確認されず、1400 °C で窒化を行った後も非晶質であることが確認できた。また STEM を用いて撮影した、1200 °C で窒化した試料の明視野像および暗視野像をそれぞれ図 3-5(a), (b)に示す。図 3-5(b)に示した電子線回折パターンから、1200 °C で窒化した試料は微小領域の観察においても結晶化していないことが確認できた。

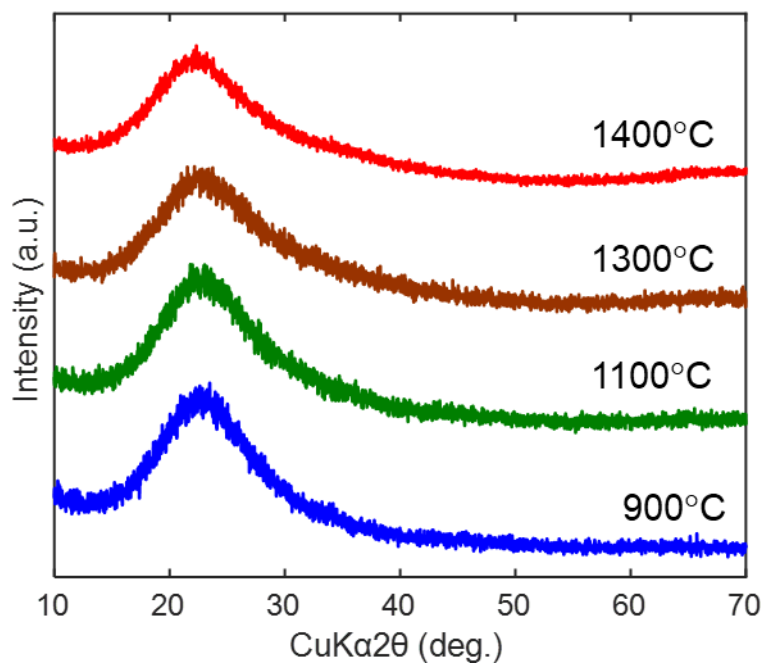


図 3-4 900–1400 °C で窒化した試料の XRD パターン

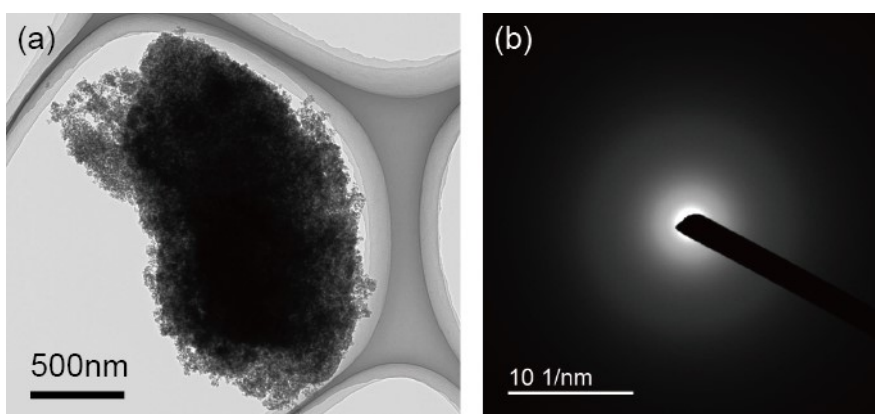


図 3-5 1200 °C で窒化した試料の (a)明視野 STEM 像と(b)電子線回折パターン

STEM を用いて行った EELS 分析の結果を N-*K*エッジ、O-*K*エッジ、Si-*L*エッジの各領域について図 3-6 に示す。得られた N-*K*エッジスペクトルを文献[55–57]と比較すると、試料の窒素の化学状態は窒化物イオン、すなわち N³⁻状態であることがわかった。O-*K*エッジにも幅広のピークが見られ、窒素の場合と同様に文献と比較すると、こちらはシリカガラスのスペクトル形状と一致した。さらに、Si-*L*エッジスペクトルは、文献で報告されている酸化ケイ素のものと類似した[56]。すなわち、本研究で観測された Si-*L*エッジスペクトルは、酸化ケイ素膜で報告されているものと同様に、シリカガラスと Si₃N₄ の中間的なものであることがわかった。

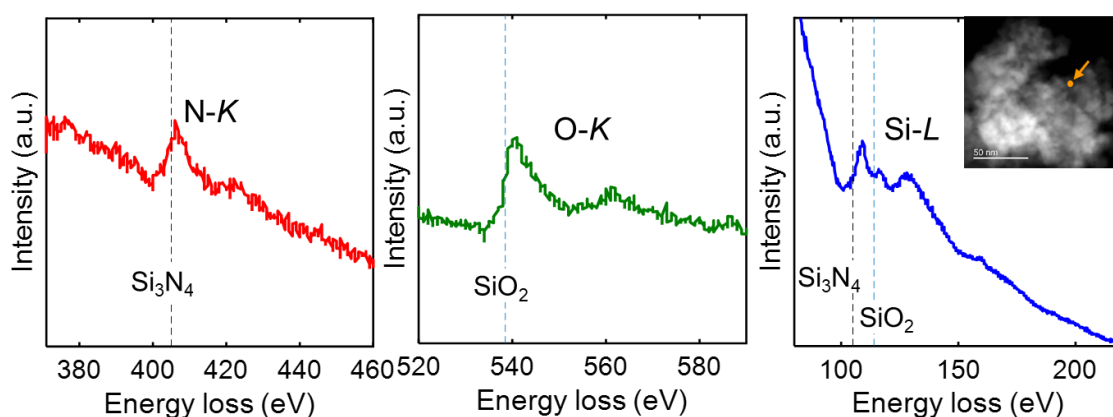


図 3-6 1200 °C で窒化した試料の(a)N-*K*、(b)O-*K*、(c)Si-*L*領域の EELS スペクトル
挿入図は試料の STEM-HAADF 像を示し、EELS スペクトルを得た電子プローブの位置を画像内のドットで示した

さらに、窒素の結合について詳細に検討するため、FT-IR を用いて赤外吸収スペクトルの測定を行った。その結果を図 3-7 に示す。ただただし強度は最大強度のピークで規格化した。1080 cm⁻¹に見られるピークの極大（ピーク I）と 1200 cm⁻¹に見られるショルダ（ピーク II）はそれぞれ[≡Si-O-Si≡]の非対称伸縮振動の横光学 (TO)および縦光学(LO)モード[58–60]に起因し、960 cm⁻¹（ピーク III）は[≡Si-OH]の非対称伸縮振動[46, 59, 61]に対応する。窒化温度の上昇に伴って強度が増大した 945 cm⁻¹のピーク（ピーク IV）は[≡Si-N-Si≡]の伸縮振動[62–64]によるものである。すなわち、窒化の進行によって Si-N 結合が形成されたことがわかる。また 800 cm⁻¹にも明瞭にピークが見られており（ピーク V）、これは[≡Si-O-Si≡]の変角振動[59, 64]によるものである。また 1640 cm⁻¹に見られるピークは H₂O によるものであり[65]、KBr の吸着水によるものだと考えている。窒化温度が 750–1100 °C の試料では 1530 cm⁻¹に小さなピークが見られており、これは NH₂ の振動に対応する[65, 66]。すなわち、1100 °C までの温度域では NH₂ の状態にある窒素が存

在していると考えている。

図 3-7 に示したスペクトルの変化を詳細に検討するため、ピーク I-V について 5 つのガウス曲線でフィッティングすることで解析した[46, 61-64]。その結果を図 3-8(a)に示す。また、解析によって得られた各ピークのピーク位置とピーク面積をそれぞれ窒化温度に対してプロットし、それぞれ図 3-8(b)、(c)に示す。ピーク I-III および V のピーク位置と面積は大きく変化しなかった一方で、 $[\equiv\text{Si-N-Si}\equiv]$ に起因するピーク IV のピーク面積は 1000 °C 付近から窒化温度の上昇に伴って著しく増加し、1200 °C 以上ではその変化が小さくなった。この変化は図 3-3 に示した窒化温度に対する窒素含有量の変化に類似することがわかった。

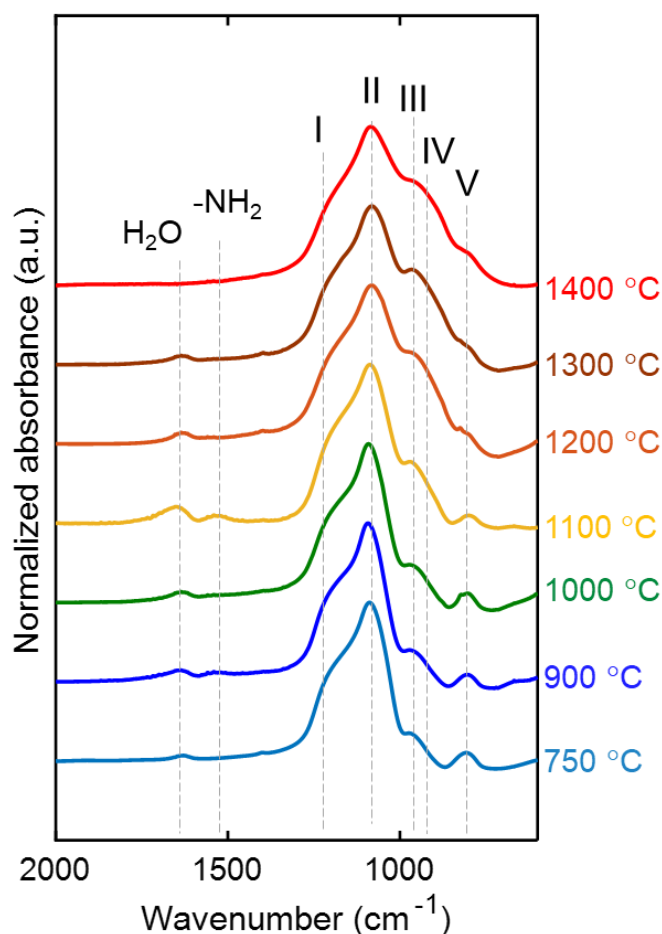


図 3-7 CH_3 基含有シリカエアロゲルを各温度で窒化することで作製した試料の赤外分光吸収スペクトル。5 つのピーク（それぞれ I, II, III, IV, V で示す）はフィッティング解析（本文参照）のために示した。

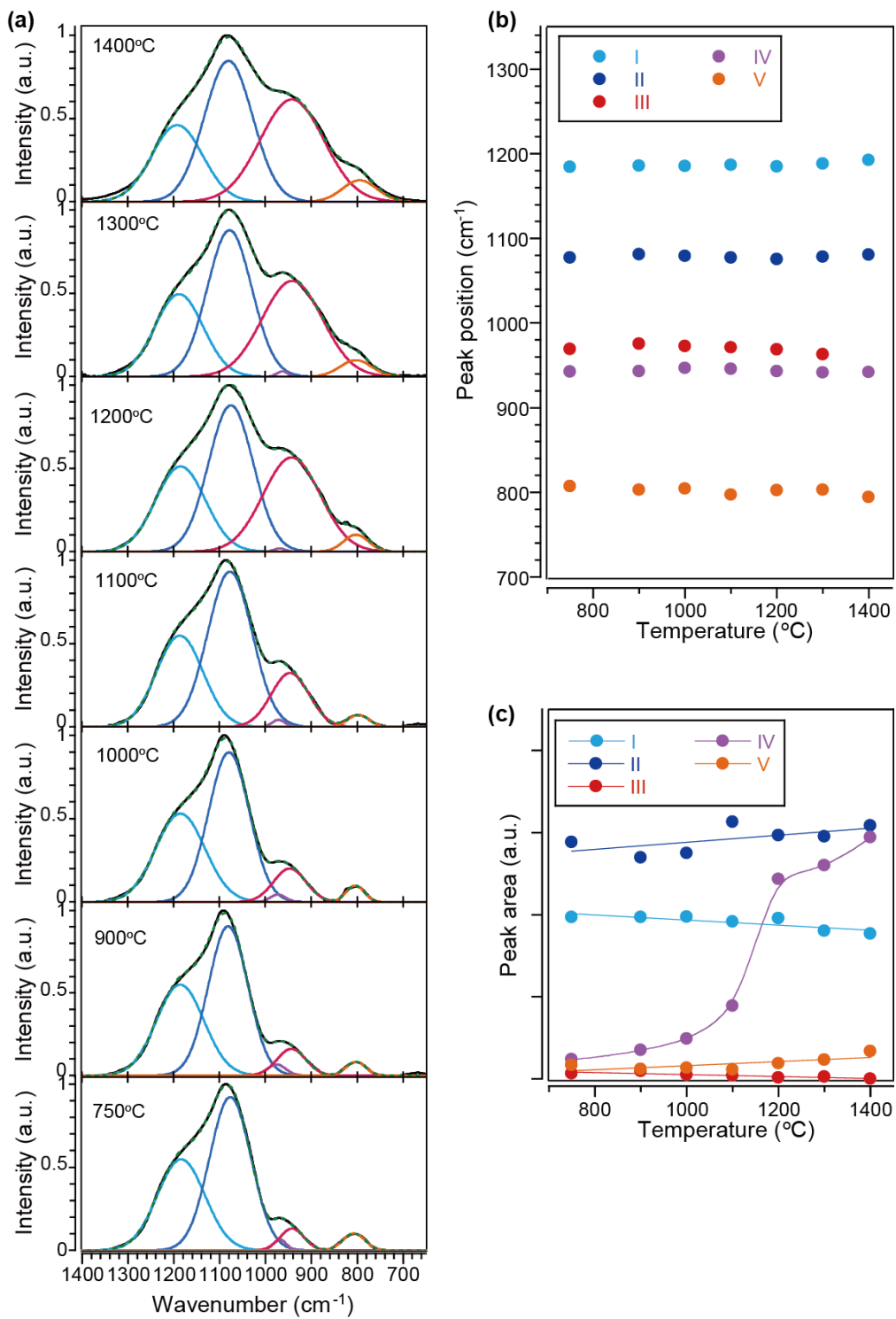


図 3-8 窒化試料の赤外吸収スペクトルのピークフィッティング

それぞれ約 I: 1190 cm^{-1} , II: 1080 cm^{-1} , III: 960 cm^{-1} , IV: 940 cm^{-1} , V: 800 cm^{-1} を中心とした領域で 5 つのガウス曲線にフィットさせた。測定結果を黒線、フィッティング結果を緑点線で示す。図中の(b)、(c)には曲線 I, II, III, IV, V のそれぞれピーク位置とピーク面積をプロットした。

3-3-3 ガラス転移温度

上述の結果より、 CH_3 基含有エアロゲルを窒化することで、酸窒化ケイ素ガラスを得ることに成功した。そこで得られた酸窒化ケイ素ガラスの熱的特性として、示差熱分析を用いてガラス転移温度 (T_g) を評価した。得られた DTA 曲線を図 3-9 に示す。比較試料として、 $x = 0$ のエアロゲルを大気中、1050 $^{\circ}\text{C}$ で焼結した試料 (シリカガラス) についても測定を行った。一般に、シリカガラスは T_g での熱容量の変化が比較的小さいため、DTA 信号では T_g がほとんど識別できなかつた[67, 68]。しかし本実験で得られた酸窒化ケイ素ガラスでは特徴的な信号の変化が見られたため、これを T_g として評価した。 T_g に起因する DTA 曲線の変曲は、窒化温度の上昇に伴い、高温側にシフトしているように見える。特に 900–1000 $^{\circ}\text{C}$ では急激に高温側にシフトしており、1200 $^{\circ}\text{C}$ 以上で上昇が緩やかになった。1300–1400 $^{\circ}\text{C}$ での窒化によって得られた酸窒化ケイ素ガラスでは T_g が 1400 $^{\circ}\text{C}$ 付近まで上昇しており、報告されているシリカガラスの T_g (= 1100–1200 $^{\circ}\text{C}$) [69] よりもはるかに高いことがわかった。

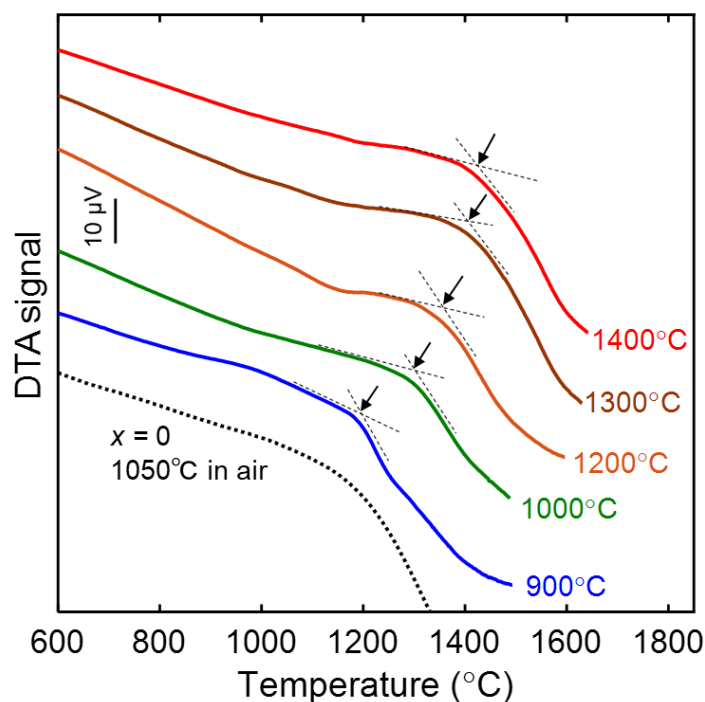
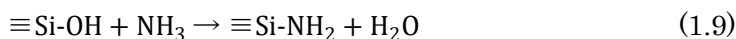


図 3-9 各窒化温度で窒化した試料の DTA 曲線

3-4 考察

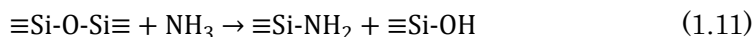
図 3-3 に示すように、窒化温度を上昇させることで窒素含有量を増加させ、密度を向上させることに成功した。その変化を見ると、900 °C までの窒化では窒素含有量の増加及び緻密化の進行はわずかであり、1000–1100 °C では窒素含有量が急激に増加した一方で、緻密化の進行は見られなかった。窒化温度を 1200 °C 以上に増加させると窒素含有量は一定となり、一方で密度の向上が見られた。これらの窒素濃度の変化および緻密化の挙動について理解するため、各温度での窒化反応について考察し、窒素の濃度の向上と緻密化のメカニズムについて検討する。

900 °C までの温度域では、第 2 章で述べたように、 Si-CH_3 や Si-OH が反応することにより窒化反応が進行していると考えられる。



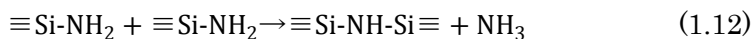
本実験では CH_3 基含有ゲルを用いているため(1.9)式よりも(2.1)式の反応が優位に起きていると考えている。また FT-IR より 1100 °C までの温度域では NH_2 とみられるピークが見られていることから、これらの反応によって生じた Si-NH_2 は重合反応を起こさず残存していることが示唆された。

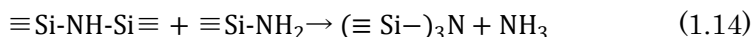
窒素含有量の増加が見られた 1000–1100 °C では、(1.11)式のような Si-O-Si の結合を切る反応が起きていると考えている。



サンプルの FT-IR とガス分析の結果より、(2.1)式の反応は 900 °C 以下の温度域で完了していると考えられる。一方でこの温度域では窒素含有量は増加し、ガス分析より NH_3 濃度が減少することがわかっている。このことからゲルと NH_3 が反応していることは明らかである。この温度域ではシリカゲルを大気中で焼結した場合、緻密化が進行することが知られている。しかしながら、本実験では密度の増加は見られなかった。これは(1.11)式のように結合を切る反応が進行しており、ゲル表面が窒化されることでガラス転移温度が上昇することで緻密化を阻害していると考えられる。また、FT-IR より Si-NH_2 の存在が示唆されており、この結果も(1.11)式の進行を表していると考えている。

窒素含有量が一定となり、緻密化の進行が見られた 1200 °C 以上での窒化では、





のような反応が優位に起きていると考えられる。炉内ガス分析の結果より、この温度域では NH_3 濃度の低下が見られており、ゲルの有無を比較すると、ゲルが存在する場合はわずかに NH_3 濃度が高くなっている。このことから、(1.11)式に見られるような窒化反応の速度が低下し、(1.12)、(1.14)式に見られるようなゲルからの NH_3 の脱離が起きていると考えられる。また、これまでの一連の窒化反応はゲルに NH_3 が吸着して起こる表面反応であるから、(1.12)式の反応もゲル表面で生じる反応である。吸脱着等温線および細孔径分布の測定により、この温度では細孔の収縮がみられたことから、(1.12)式の反応が 2 次粒子同士を結合する駆動力になっていると考えられる。また、こうした縮合による窒素の脱離反応が起きているにもかかわらず、ゲル中の窒素濃度が低下しなかったのは、窒化反応と脱離反応が平衡に達しているためであると考えている。ガス分析の結果より 1200 °C 以上の高温でも NH_3 が一部残存していることが明らかとなっており、このことはゲル表面に NH_3 が到達し、窒化反応を進行する確率があることを示している。

また、1400 °C で窒化した場合には二次粒子同士の結合が起きており、1300 °C 以下とは明らかに異なる緻密化の挙動が観察された。この温度域は DTA によって測定された試料のガラス転移温度に迫る温度域であり、したがって二次粒子表面で原子拡散が起これ、焼結が進行したと考えられる。

3-5 結論

本章では CH_3 基含有エアロゲルについて窒化温度を上昇させ、窒素含有量の増加と緻密化の進行を目指した。また各窒化温度域の反応プロセスを検討した。窒化温度を上昇させることで、900–1100 °C で窒素含有量が増加し、1200 °C 以上では約 12 mass% の窒素の導入に成功した。緻密化は 1200 °C 以上で進行し、密度が 1.8 g/cm³ となった。ガラス転移温度はシリカガラスよりも 200 °C 以上高い、1400 °C 付近であった。各窒化温度域では異なる反応が生じており、900–1100 °C では、 Si-O-Si 結合と NH_3 の反応による窒化の進行による窒素含有量の増加、1200 °C 以上では、ゲルからの NH_3 の脱離が確認され、ゲル表面の Si-NH_2 同士の反応の進行による、緻密化が考えられた。

第4章 放電プラズマ焼結を用いた酸窒化ケイ素ガラスの作製と

その物性評価

4-1 緒論

これまでの検討により CH_3 基を導入したシリカエアロゲルを用い、窒化温度を上昇させることで 10 mass%を超える窒素を導入したバルクの酸窒化ケイ素ガラスの作製に成功した。しかしながら、これまでの NH_3 雰囲気中での反応焼結による緻密化は不十分であり、十分な物性評価が行えていない。物性評価のためには、酸窒化ケイ素ガラスの緻密化を検討する必要がある。

焼結の手法の一つに、加圧焼結がある。主な加圧焼結法の種類を図 4-1 に示す[70]。この中で本研究では、一軸方向の加圧とパルス通電加熱によって焼結を行う放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering: SPS) 法を選択した。

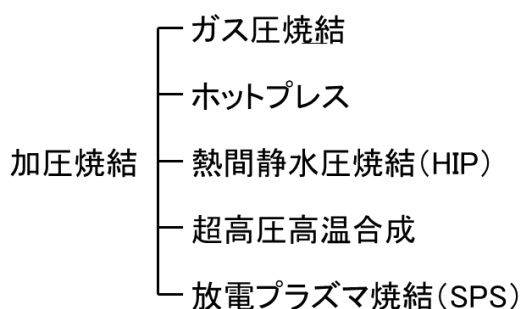


図 4-1 主な加圧焼結法の種類[70]

放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering: SPS) は、グラファイト製のダイスおよび上下パンチ内に原料粉末を充填し、チャンバー内で一軸加圧しながら直流パルス通電を行うことで材料を直接加熱する焼結手法である[70]。装置構成の模式図を図 4-2 に示す。SPS は加圧焼結と電磁場支援焼結の両方の特徴を取り入れた技術であり、通電によってダイス・パンチおよび試料のみを加熱することから熱容量が小さく、高速加熱・高速冷却 (通常 50 –100 °C/min) が可能である特徴を持つ[70, 71]。また SPS を用いることで、 Si_3N_4 のような難焼結性材料の焼結が可能になる等、通電による焼結性向上効果が知られていることから、本研究の酸窒化ケイ素ガラスの焼結に対しても有用であると考えられる。

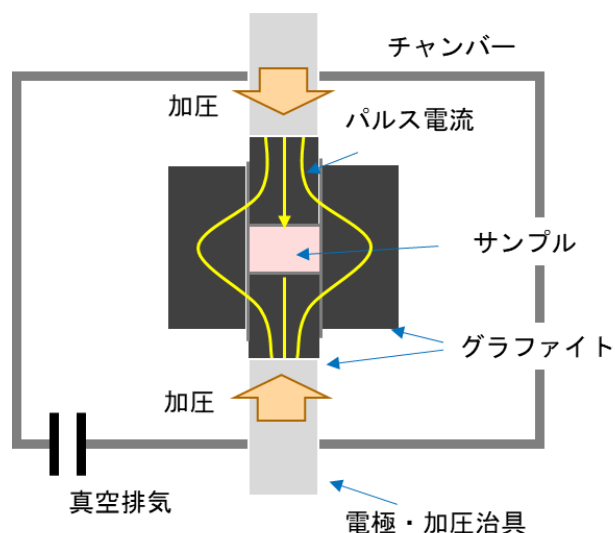


図 4-2 放電プラズマ焼結装置の模式図

そこで本章では、放電プラズマ焼結を用いて緻密で窒素濃度の高い酸窒化ケイ素ガラスを作製することを目的とした。シリカゲルの窒化により作製した酸窒化ケイ素ガラスを原料として焼結を行い、緻密化の検討を行う。さらに得られた酸窒化ケイ素ガラスの光学特性、機械特性、熱的特性の測定を行うことで、これまでに報告されていなかった酸窒化ケイ素ガラスの材料特性を調査する。

4-2 実験

4-2-1 シリカエアロゲルを用いた酸窒化ケイ素ガラス原料粉末の作製

これまでに検討してきた、シリカエアロゲルから作製した酸窒化ケイ素ガラスの緻密化の検討をするため、 $x = 0.5$ のシリカエアロゲルを 2-2-1 と同様の方法で作製し、2-2-3 と同様に窒化した。ただし窒化温度は $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ とした。得られた試料を粉砕、分級 ($63\text{--}125\text{ }\mu\text{m}$) し、原料とする酸窒化ケイ素ガラス粉末を得た。

4-2-2 アモルファスシリカを用いた酸窒化ケイ素ガラス原料粉末の作製

緻密化の検討に当たり、多量の窒化した原料が必要であったが、第 3 章までに検討してきたシリカエアロゲルを用いたサンプルは多量に作製することが困難であったため、市販のアモルファスシリカ粉末 (Aerosil 300、日本アエロジル株式会社) を原料として用いる。この粉末は火炎加水分解法[72]によって作製され、1 次粒子の平均粒径が 7 nm と小さく、比表面積が $270\text{--}330\text{ m}^2/\text{g}$ と比較的大きいためエアロゲルの代替として期待でき、また過

去に窒化の報告[73]がなされていることから採用した。

アモルファスシリカ粉末 (Aerosil 300) は、シリカ炉心管を備えた管状炉 (TSW-52、ニッカトー) で窒化した。粉末 1 g をアルミナ製のボートに取り、炉心管内に設置した。2-2-3 と同様の方法で炉内を NH₃ ガスで満たした後、ガス流量 300 mL/min で流し、昇温速度 5 °C/min で 1000 °C まで昇温した後、12 時間保持した。5 °C/min で室温まで降温した後、N₂ ガスで置換して窒化した粉末を取り出した。以上より得られた酸窒化ケイ素ガラス粉末を、焼結を行う原料として用いた。

4-2-3 放電プラズマ焼結 (SPS)

シリカエアロゲルから作製した酸窒化ケイ素ガラス原料粉末を 0.2 g 測りとり、内径 15 mm の高強度カーボン型に充填し、試料の上下からカーボンのパンチで抑えてセットアップを行った。カーボン型の内壁には、パンチと型の隙間を埋めるために、厚さ 0.2 mm の黒鉛紙をセットし、急激な熱拡散を抑制するために、カーボン型は炭素繊維で包んだ。その後、放電プラズマ焼結装置 (富士電波工機株式会社) に型をセットし、80 MPa で一軸の加圧を行った。圧力は焼結期間が終了するまで一定に保った。雰囲気窒素ガスに置換した後、加熱を開始した。昇温速度は 100 °C/min とし、1600 °C で 2 分間保持した。2 分間の保持後、炉の冷却速度で室温まで冷却した。温度は、光学式パイロメーターで測定し、この時の変位と温度の関係を記録した。得られた試料はおよそ 10 mm×10 mm、厚さ 0.4 mm に切り出し、片面を鏡面研磨した。

アモルファスシリカ粉末から作製した酸窒化ケイ素ガラス原料粉末についても同様に焼結を行った。ただし充填する粉末を 0.5 g とし、内径 10 mm の高強度カーボン型を用いた。異なる焼結温度による緻密化を検討するため、保持温度を 1400, 1500 または 1600 °C とした。また、比較用試料として窒化していないアモルファスシリカ粉末を保持温度 1200 °C で焼結した。円盤状に得られた試料の両面を #2000 までの研磨紙 (カーボマック・ペーパー、リファインテック株式会社) を用いて研磨した後、研磨バフ (ビロードクロス 56-208、リファインテック株式会社) とダイヤモンドリキッド (6 μm、リファインテック株式会社) を用いて鏡面研磨した。

4-2-4 密度および窒素含有量の評価

放電プラズマ焼結を用いて焼結した酸窒化ケイ素ガラスについて、かさ密度をそれぞれの重量と直径、厚さを測定して算出した。また He ガスを備えた乾式密度計 (アキュピック II 1345、島津製作所) を用いて密度を測定し、この値を真密度とした。原料粉および焼結後の試料の組成は蛍光 X 線分析 (XRF、ZSX Primus II、Rigaku) によって分析した。原料粉は 0.2 g を測りとり、Φ12 mm の型に入れて 2 MPa の圧力で一軸加圧することでペレットとし、これを試料ホルダに固定して測定した。焼結後の試料は研磨した後、試料ホルダに固定して測定した。試料マスクは直径 10 mm とした。

4-2-5 光学特性評価

光学特性評価として、紫外・可視・近赤外光域の透過率を紫外-可視分光光度計 (SolidSpec-3700、島津製作所) およびフーリエ変換赤外 (FT-IR) 分光光度計 (SpectrumGX 2000R, Perkin-Elmer, Inc.) を用いて測定した。測定条件をそれぞれ表 4-1、表 4-2 に示す。

表 4-1 紫外・可視分光器を用いた透過率の測定条件

測定範囲	200–2000 nm
測定モード	透過率
スリット幅	2.0 nm
スキャンスピード	中速
サンプリングピッチ	1.0 nm
グレーティング切替	870 nm
光源切替	310 nm
検出器切替	830, 1650 nm

表 4-2 FT-IR を用いた透過率測定の分析条件

測定範囲	2000–7800 cm^{-1}
波長間隔	1.0 cm^{-1}
分解能	4.00 cm^{-1}
積算回数	5 回
雰囲気	N_2
Beam Splitter	KBr

4-2-6 機械特性評価

試料の機械特性評価として、ヤング率測定およびビッカース硬さ試験を行った。

試料のヤング率は超音波パルス法を用いて測定した。測定のため、試料の両面を鏡面研磨した。試料に接着させたバッファロードを通して超音波（縦波と横波）を伝搬させ、オシロスコープによって得られた波形から波の往復時間（縦波時間 t_l 、横波時間 t_t ）を読み取り、サンプル厚さ L から波の伝搬速度 ($V = \frac{L}{2} \times \frac{1}{t}$) を算出した。さらに得られた波の伝

搬速度を用いて次式よりポアソン比 ν 、剛性率 G 、ヤング率 E を算出した。ただし ρ ：かさ密度 (kg/m^3)、 V_l ：縦波の速度 (m/s)、 V_t ：横波の速度 (m/s) である。

$$\nu = 0.5 \times \frac{V_l^2 - 2V_t^2}{V_l^2 - V_t^2}$$

$$G_p = \rho V_t$$

$$E_p = 2 \times (1 + \nu) G_p = \rho \times \frac{3V_t^2 \cdot V_l^2 - 4V_t^4}{V_l^2 - V_t^2}$$

ビッカース硬さはマイクロビッカース硬度計 (MVK-VL、明石製作所) を用いて測定した。試料表面を鏡面研磨し、その表面にビッカース圧子を打ち込んだ。押し込み荷重は 100 gf、負荷時間を 15 sec とした。除荷後、圧痕の対角線を測定し、その平均値からビッカース硬さを算出した。また、圧痕を光学顕微鏡で観察した。

4-2-7 熱的特性評価

熱的特性の評価には熱拡散率/熱伝導率測定装置 (LFA447、NETZSCH Japan K.K.) を用い、比熱、熱拡散率及び熱伝導率を測定した。光透過を防ぐため、試料表面をカーボンスプレーでコーティングして測定した。得られた温度上昇曲線に有限パルス幅補正を行い、Cowan モデルを用いて熱拡散率 α を算出した。比熱容量 C_p の計算には標準試料として Pylex を用いた。熱伝導率 k は以下の式で算出した。

$$k = \alpha \rho C_p$$

4-3 結果

4-3-1 シリカエアロゲルから作製した酸化ケイ素ガラス

シリカエアロゲルを窒化して得た酸化ケイ素ガラス粉末を SPS 法により焼結した結果について、焼結時の SPS 温度に対する収縮曲線を図 4-3 に示す。SPS 温度が 1200 °C に到達すると収縮が開始し、1300 °C 以上で大きく収縮した。その後 1550 °C 付近以上では大きな収縮は見られなかった。大きな収縮が見られた 1300–1550 °C の温度域は第 3 章において測定したガラス転移温度 (図 3-9) 付近の温度であり、原子拡散が生じて緻密化が進行したことがうかがえる。焼結後、取り出した際に試料は厚さ方向に 2 つに割れてしまった。得られた試料の外観を図 4-4 に示す。ただし試料は表面研磨後に 1 cm 角に切り出した状態であり、研磨後の試料厚さは 0.4 mm であった。図 4-4 に示すように、シリカエアロゲルにおいても SPS を用いることで比較的透明なガラス試料が得られた。ただし試料

全体が灰色に着色しており、いくつかの黒点が観察された。黒点について顕微ラマンを用いて確認すると、カーボンが析出していることがわかった。XRF を用いて窒素含有量を測定したところ、11.3 mass%の窒素が確認できた。SPS 前の試料では 11.7 mass%の窒素を含有していたことから（図 3-3 参照）、SPS による窒素含有量の変化はほとんど見られなかった。試料のかさ密度を測定したところ 2.3 g/cm^3 であり、市販のシリカガラス（ES（合成石英）、東ソー）の密度（ 2.2 g/cm^3 ）と比較してわずかに高い値を示した。また熱伝導率を測定したところ $2.4 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ を示し、シリカガラス（ $1.5 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ ）よりも高い値を示した。以上よりシリカエアロゲルから作製した酸窒化ケイ素ガラスを SPS 法により焼結することで 11.3 mass%の窒素を含有する緻密な酸窒化ケイ素ガラスの作製に成功した。ただし得られた試料の厚さは 0.4 mm であったため、詳細な物性の調査は次に示すアモルファスシリカ粉末から作製した酸窒化ケイ素ガラスについて行った。

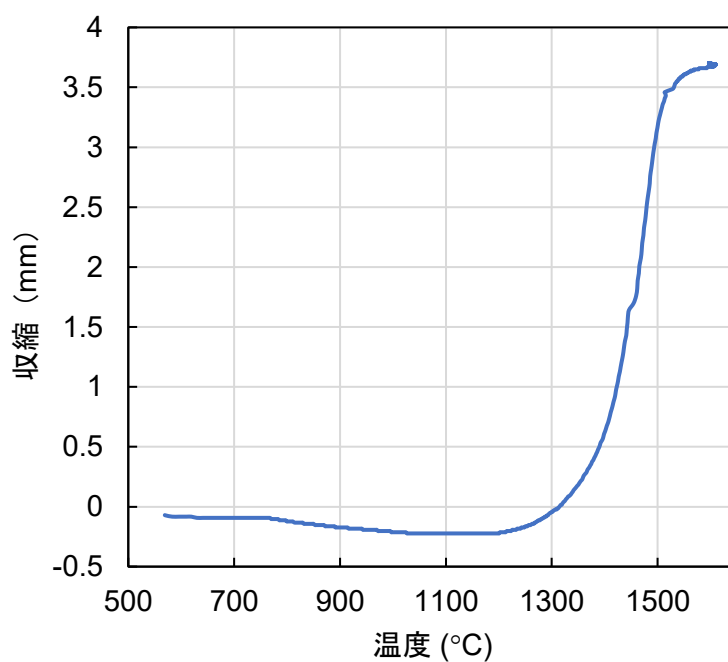


図 4-3 エアロゲルから作製した酸窒化ケイ素ガラス粉末の焼結時における収縮曲線

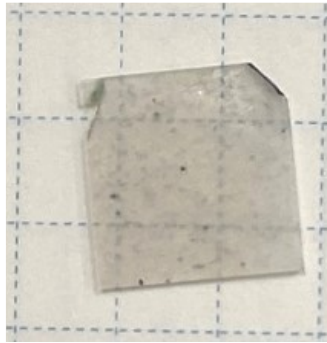


図 4-4 窒化したシリカエアロゲル粉末から得た酸窒化物ガラス

4-3-2 アモルファスシリカ粉末から作製した酸窒化ケイ素ガラス

まず、窒化したアモルファスシリカ粉末について、XRF を用いて測定した組成を表 4-3 に示す。窒化によって 17.2 mass%の窒素を含有した酸窒化ケイ素ガラスの原料粉末が得られたことがわかった。原料粉末を、SPS 法により各温度で焼結することで得られた試料の外観を図 4-5 に示す。透明性を示すため、撮影は 5 mm 幅の格子が描かれた紙上で行った。原料として窒化前のアモルファスシリカ粉末を用いた場合は、1200 °C での焼結によって透明なガラス（シリカガラス）が得られた。一方で窒化した原料を用いた場合には 1400 °C でも緻密化が進行しておらず、加圧焼結においても、第 3 章での検討と同様に白色散乱を示した。焼結温度を上昇させると、1500 °C では表面が透明化し、1600 °C では透明なガラス試料が得られた。これらの試料の組成、研磨後の試料厚さ、およびかさ密度を表 4-3 に示す。窒素含有量は SPS を用いた焼結により減少したが、9 mass%を超える窒素濃度を保つことがわかった。かさ密度は焼結温度の上昇と共に上昇した。1600 °C で焼結した試料の真密度を、乾式密度計を用いて測定すると 2.58 g/cm³ であり、相対密度は 100%に到達した。すなわち酸窒化ケイ素ガラスの緻密化に成功し、13.6 mass%の窒素を含む透明で緻密な酸窒化物ガラスの作製に成功した。

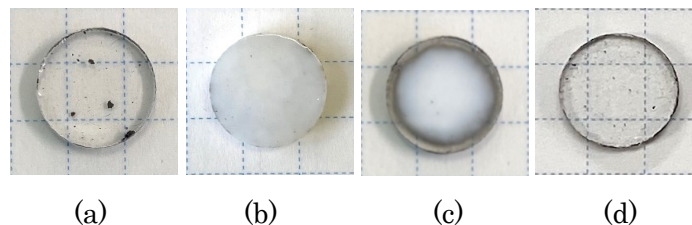


図 4-5 アモルファスシリカ粉末を出発原料として焼結した試料写真
(a)シリカガラス (1200 °C) (b)酸窒化ケイ素ガラス (1400 °C)
(c)酸窒化ケイ素ガラス (1500 °C) (d)酸窒化ケイ素ガラス (1600 °C)

表 4-3 XRF を用いて測定した原料粉末と焼結後の組成と密度

焼結温度	組成 (mass%)				厚さ (mm)	かさ密度 (g/cm ³)
	Si	O	N	C		
原料粉末	44.4	36.7	17.2	1.7	—	—
酸化ケイ素ガラス 1400 °C	45.5	43.2	10.1	1.3	2.52	2.12
酸化ケイ素ガラス 1500 °C	46.1	43.9	9.5	0.5	1.95	2.44
酸化ケイ素ガラス 1600 °C	46.9	38.3	13.6	1.2	1.96	2.59
シリカガラス 1200 °C	45.2	53.1	0.0	1.7	1.95	2.16

4-3-3 光学特性評価

得られた試料の光透過性を示すため、図 4-6 に紫外-近赤外域における透過率スペクトルを示す。作製したシリカガラスは 800–1600 nm の波長域において 90%以上の透過率を示しており、市販のシリカガラスと同程度であった。1340 nm に見られる吸収は OH の伸縮振動によるものである[74]。波長 400–800 nm では透過率の低下が見られたが、これは光散乱の影響であると考えられる。作製した酸化ケイ素ガラスにおいては、焼結温度の上昇に伴って、長波長側から透過率が上昇した。焼結温度を 1600 °C とした場合には、波長 800–1600 nm において透過率が 80%に到達した。800 nm 以下の波長域では透過率の低下が見られ、350 nm 付近に紫外吸収端が見られた。この紫外吸収端はシリカガラスよりも長波長側へシフトしており、ガラス中に導入された窒素がバンドギャップを小さくしたことを示している。

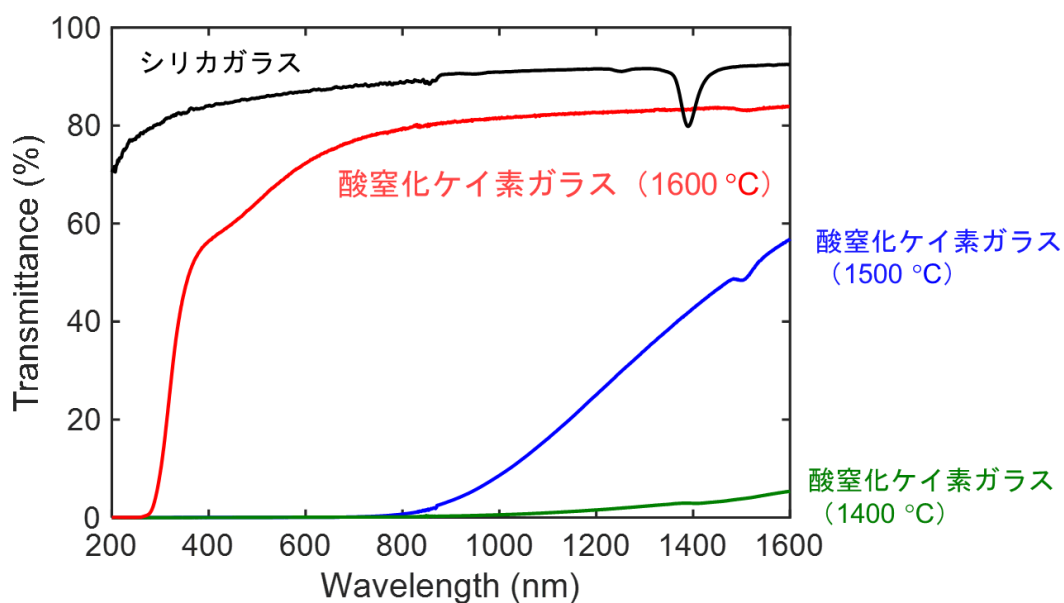


図 4-6 アモルファスシリカ粉末を原料として作製した酸窒化ケイ素ガラスおよびシリカガラスの紫外-近赤外域における光透過スペクトル

FT-IR を用いて測定した赤外吸収スペクトルを図 4-7 に示す。作製したシリカガラスでは $2950\text{--}4220\text{ cm}^{-1}$ の幅広い吸収と、 4530 cm^{-1} に吸収ピークが見られた。これは Si-OH 基や吸着した H_2O の複数の振動モードによる吸収である[74]。 7220 cm^{-1} の吸収は図 4-6 において 1340 nm に見られた吸収と同一であり、OH の伸縮振動に対応する[74]。

酸窒化ケイ素ガラスにおいては焼結温度の上昇に伴って透過率が上昇し、 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ で焼結した試料においては、図 4-6 同様に 80%の透過率に到達した。また、シリカガラスにおいてみられていた $2950\text{--}4220\text{ cm}^{-1}$ の幅広い吸収や 4530 cm^{-1} の吸収ピークは焼結温度の上昇と共に小さくなり、 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ で焼結した試料では見られなくなった。一方で 3360 cm^{-1} には新たに吸収ピークが見られており、これは N-H の伸縮振動に対応する。

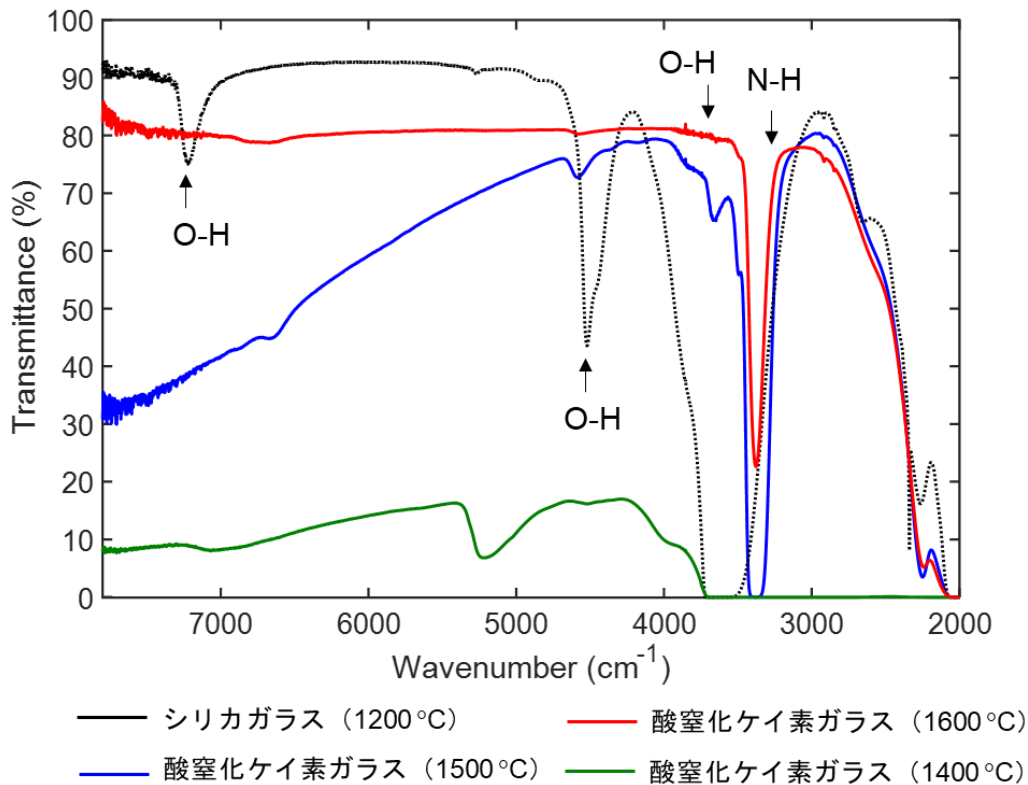


図 4-7 赤外吸収スペクトル

4-3-4 機械特性

作製した窒素化合物ガラスの機械特性評価として、超音波パルス試験によりポアソン比、剛性率、ヤング率の測定、マイクロビッカース硬さ試験によりビッカース硬さの測定を行った。得られた値を表 4-4 に示す。作製したシリカガラスの値は市販のシリカガラス (Viosil-SQ、信越化学工業株式会社、ヤング率 72.6 GPa、ビッカース硬さ 9.18 GPa) と同等の値を示しており、測定が適切に行われていることを示している。わずかに低い値を示したのは、相対密度が 98%であり、微小な気孔が残存している影響だと考えられる。作製した窒素化ケイ素ガラスのポアソン比、剛性率、ヤング率は 1400 °C で焼結した多孔質な試料でもシリカガラスより高い値を示した。すなわち、窒素の導入によって機械特性が向上したといえる。焼結温度を上昇させると剛性率やヤング率は上昇した。焼結温度を 1600 °C とした試料ではヤング率が 148.6 GPa に到達しており、シリカガラスの約 2 倍の値を示した。図 1-1 に示した種々のガラスのヤング率と比較しても高い値を示していることがわかる。また図 4-8 に押し込み試験後のビッカース圧痕を示す。100 gf の押し込み試験により、シリカガラスでは圧痕周辺にクラックの発生が見られたが、1600 °C で焼結した窒素化ケイ素ガラスではクラックの発生が見られなかった。圧痕の対角線長さから算出

したビッカース硬さにおいても、窒化および焼結温度の上昇に伴って上昇しており、1600 °C の焼結によって作製したガラスではシリカガラスの 1.5 倍のビッカース硬さを示した。

表 4-4 超音波パルス試験より得られたポアソン比、剛性率、ヤング率およびマイクロビッカース試験より得られたビッカース硬さ

	シリカガラス	酸窒化ケイ素ガラス		
	1200 °C	1400 °C	1500 °C	1600 °C
ポアソン比	0.163	0.17	0.228	0.222
剛性率 (GPa)	30.4	31.9	50.6	60.8
ヤング率 (GPa)	70.6	74.5	124.4	148.6
ビッカース硬さ (GPa)	8.0	—	11.6	14.9

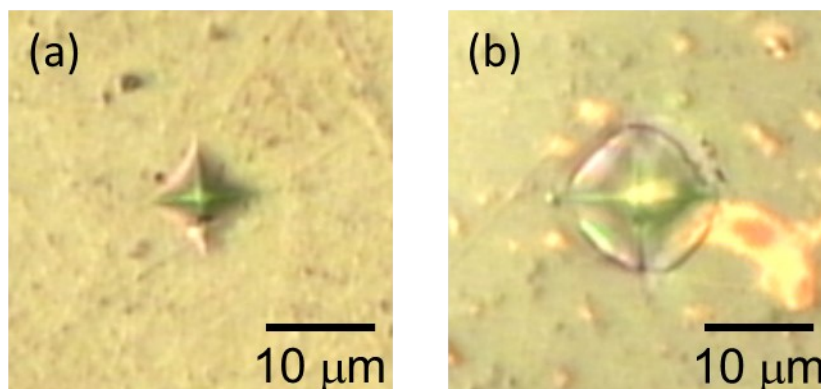


図 4-8 100 gf 押し込み試験後のビッカース圧痕
(a) 酸窒化ケイ素ガラス (1600 °C) (b) シリカガラス

4-3-5 熱的特性

レーザーフラッシュ法を用いて測定した比熱、熱拡散率、熱伝導率の値を表 4-5 示す。アモルファスシリカ粉末から作製したシリカガラスの熱伝導率測定の結果を、市販のシリカガラス（1.38 W/(m K)、Viosil-SQ、信越化学工業株式会社）と比較すると、同等の値を示した。作製した酸化ケイ素の熱拡散率は焼結温度の上昇に伴って上昇しており、1600 °C での焼結によって得られた酸化ケイ素ガラスはシリカガラスよりも高い熱拡散率を示すことがわかった。エアロゲルから作製した酸化ケイ素ガラスにおいても、シリカガラスより高い熱拡散率を示した。比熱や、その値を用いて計算される熱伝導率についても高い値を示しており、特に 1600 °C で作製した酸化ケイ素ガラスの熱伝導率はシリカガラスの約 2 倍の値を示した。ただし比熱については、より正確な比較を行うには示差走査熱量分析（Differential scanning calorimetry ; DSC）のような他の測定による測定が必要かもしれない。

表 4-5 熱的特性として測定した比熱、熱拡散率、熱伝導率の値

	シリカガラス	酸化ケイ素ガラス		
	1200 °C	1400 °C	1500 °C	1600 °C
比熱 (J/(g · K))	0.70	0.96	0.73	0.91
熱拡散率 (mm ² /s)	0.81	0.57	0.87	1.2
熱伝導率 (W/(m K))	1.2	1.2	1.6	2.7

4-4 考察

4-4-1 緻密化の挙動について

以上の検討により、アモルファスシリカ粉末またはシリカエアロゲルを窒化することで得られた粉末を、放電プラズマ焼結を用いて焼結することで、10 mass%以上もの窒素を含んだ酸窒化ケイ素ガラスの作製に成功した。ここではシリカエアロゲルを原料として用いた際の、焼結時の緻密化挙動について考察する。

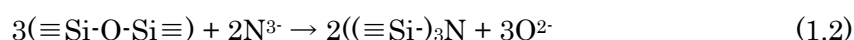
図 4-3 に示した焼結時の収縮曲線より、収縮は 1200 °C 以上で開始し、1300–1550 °C で急激に進行した後、1550 °C 以上で収縮が完了した。また図 3-9 より、1300 °C で窒化したシリカエアロゲルのガラス転移温度は、1400 °C 付近に見られた。このことから、ガラス転移温度付近で焼結が進行していることがわかる。

4-5 窒素含有量と物性値

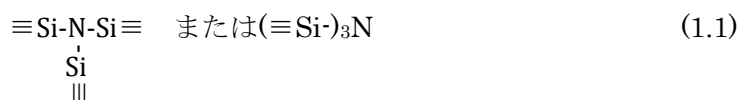
作製したバルクの酸窒化物ガラスについて評価し、シリカガラスと比較したところ、1600 °Cで焼結したガラスの密度は2.59 g/cm³とシリカガラス (2.16 g/cm³) よりも増加しており、ヤング率は約2倍、ビッカース硬さは約1.5倍、熱伝導率は約2倍の値を示したことから、酸窒化ケイ素ガラスは熱伝導率、機械特性に優れていることがわかった。ここではそれぞれの物性が窒素の導入によって向上した理由を考察する。

まず、密度の上昇について検討する。本研究では窒化したアモルファスシリカ粉末を1600 °Cで焼結することで、窒素を13.6 mass%含み、密度が2.59 g/cm³の酸窒化ケイ素ガラスの作製に成功しており、窒素の導入によって密度は増加した。

(1.2)式のように3つの酸素と2つの窒素が置換した場合、酸素の原子量 (16) と窒素の原子量 (14) より、系全体の質量は小さくなる。



しかし、市販のシリカガラス (2.2 g/cm³, N, NP、東ソー・クォーツ株式会社) と Si₃N₄ (3.2 g/cm³, SN-220、京セラ株式会社) の密度を比較すると、一般に Si₃N₄の方が高い密度を示すことが知られている。すなわち、ガラス中に導入された窒素はモル体積を小さくすることがわかる。Mulfingerらのモデル(1.1)によれば、Nには3つの SiX₄四面体 (XはNまたはO) が結合して存在できるため、Si周囲の局所領域が緻密になると考えられる。



本実験においてガラス中の (≡Si·)₃N の存在割合については明らかになっていないが、このような結合を形成したことでシリカガラスよりも密度が上昇したと考えられる。

次に、ヤング率の上昇について述べる。ヤング率は、応力に対する変形のしにくさを表しており、その値が大きいほど変形しにくい。微視的には、材料を構成する原子間の結合力と関係がある[75]。電荷の大きさが Z_+ と Z_- で距離 r だけ離れたイオン対のヤング率 E は、単純なイオン対ポテンシャル $U(r)$ を用いた場合、次式で表すことができる。

$$E = 2 \frac{|U(r)|}{r^3} \quad (4.1)$$

$$U(r) = -\frac{Z_+ Z_- e^2}{r} \quad (4.2)$$

(4.1)式をイオン性結晶に拡張する場合、ヤング率 E は結晶構造を反映したマーデルング定数 M を用いて次式で与えられる。

$$E_{\text{crystal}} = 2M \frac{|U(r)|}{r^3} \quad (4.3)$$

(4.2), (4.3)式より、イオン性結晶のヤング率 E_{crystal} は結合力、電荷、イオン間距離に影響を受ける。また、イオン間距離が同程度の場合、イオンの並び方すなわち充填状況に影響される。この(4.3)式はこれまでの報告により、ガラスにおいても成り立つと予想されている[75]。つまり、窒素導入によるヤング率上昇の効果は、密度の上昇と同様にN原子周囲の構造を緻密にするためだと考えられる。

本実験では窒素の導入により、熱拡散率の上昇も見られた。これはガラス中のフォノンの伝導速度が上昇したためだと考えられる。固体の熱伝導率を単純化したモデルでは

$$\kappa = \frac{1}{3} C v \lambda \quad (4.4)$$

と表すことができる[76]。ここで κ は熱伝導率、 C は比熱、 v は音速（1個のフォノンの伝搬速度）、 λ はフォノンの平均自由行程である。ここで音速はヤング率を密度で割った値の平方根で与えられる。つまり、窒素の導入による密度の上昇をヤング率の上昇が上回る場合、熱伝導率も上昇することを表している。

4-6 結論

本章では放電プラズマ焼結（SPS）を用いて、作製した酸窒化ケイ素ガラスを焼結することにより緻密な酸窒化ケイ素ガラスの作製を目指した。窒化した 11.7 mass%の窒素を含むシリカエアロゲルを用い、SPS 法により 11.3 mass%の窒素を含む酸窒化ケイ素ガラスの作製に成功した。アモルファスシリカ粉末を窒化した 17.2 mass%の窒素を含む粉末

を用い、SPS法により13.6 mass%の窒素を含む厚さ2 mmの緻密な酸窒化ケイ素ガラスの作製に成功した。得られた酸窒化ケイ素ガラスは、窒素の導入効果により、シリカガラスと比較して、ヤング率は約2倍、ビッカース硬さは約1.5倍、熱伝導率は約2倍の値を示すことを確認し、これらの結果よりシリカガラスより高い機械特性や熱特性を有することを明らかにした。

第5章 結論および今後の展望

本研究はバルク状の窒素化ケイ素ガラスを作製し、諸特性を明らかにすることを目的とした。第 1 章で半導体産業における窒素化ケイ素ガラスの需要について考察し、その物性を明らかにすることの重要性を述べた。

第 2 章「エアロゲルを用いた窒素化物ガラスの作製」では、 CH_3 基含有シリカエアロゲルを窒素化することで、窒素含有量の高いバルク状の窒素化ケイ素ガラス作製を目的とし、エアロゲルの使用と CH_3 基の含有による窒素導入およびバルクガラス形成への影響を検討した。超臨界乾燥を用いることで得られたエアロゲルは常圧で乾燥させたキセロゲルと比較して比表面積や細孔径が大きく、これを $750\text{ }^\circ\text{C}$ で窒素化することで窒素濃度の増加が見られた。このエアロゲルを用いることによる窒素濃度の増加は、アルミニウムを加えた $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ゲルにおいてもその効果が確認できた。また CH_3 基を添加したエアロゲルを窒素化した場合には、窒素化プロセス中のクラックを抑制し、バルク状の窒素化ケイ素ガラスの作製に成功した。窒素濃度は CH_3 基量が増加するにしたがって増加し、 CH_3 基の添加は窒素含有量の増加にも効果があることが明らかとなった。このことから、 CH_3 基含有シリカエアロゲルを利用することはバルクの窒素化ケイ素ガラスの作製に有用であることがわかった。

第 3 章「窒素化温度による窒素濃度の増加検討」では、第 2 章においてバルク状のガラス作製に成功したゲルを用いて、 CH_3 基含有エアロゲルについて窒素化温度を上昇させ、窒素含有量の増加と緻密化の進行を目指した。また各窒素化温度域の反応プロセスを検討した。窒素化温度を上昇させることで、 $900\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ で窒素含有量が増加し、 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上では約 12 mass\% の窒素の導入に成功した。緻密化は $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上で進行し、密度が 1.8 g/cm^3 となった。ガラス転移温度はシリカガラスよりも $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上高い、 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 付近であった。各窒素化温度域では異なる反応が生じており、 $900\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ では、 Si-O-Si 結合と NH_3 の反応による窒素化の進行による窒素含有量の増加、 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上では、ゲルからの NH_3 の脱離が確認され、ゲル表面の Si-NH_2 同士の反応の進行による、緻密化が考えられた。

第 4 章「放電プラズマ焼結を用いた窒素化ケイ素ガラスの作製とその物性評価」では放電プラズマ焼結 (SPS) を用いて、作製した窒素化ケイ素ガラスを焼結することにより緻密な窒素化ケイ素ガラスの作製を目指した。窒素化した 11.7 mass\% の窒素を含むシリカエアロゲルを用い、SPS 法により 11.3 mass\% の窒素を含む窒素化ケイ素ガラスの作製に成功した。アモルファスシリカ粉末を窒素化した 17.2 mass\% の窒素を含む粉末を用い、SPS 法により 13.6 mass\% の窒素を含む厚さ 2 mm の緻密な窒素化ケイ素ガラスの作製に成功した。得られた窒素化ケイ素ガラスは、窒素の導入効果により、シリカガラスと比較して、ヤング率は約 2 倍、ビッカース硬さは約 1.5 倍、熱伝導率は約 2 倍の値を示すことを確認し、これらの結果よりシリカガラスより高い機械特性や熱特性を有することを明らかにした。

以上よりシリカゲルを窒化することで窒素を高濃度に含有した酸窒化ケイ素ガラスが得られ、SPS を用いた焼結により緻密なバルク体の作製に成功した。得られた酸窒化ケイ素ガラスは、硬さや熱伝導率において、シリカガラスの特性を大きく上回ることを明らかにした。

本研究の成果は、酸窒化ケイ素ガラスがシリカガラスよりも高い耐熱性を必要とする半導体のサーマルプロセスなどの高温応用部材や透明な硬質材としての応用の可能性を示唆している。一方で、酸窒化ケイ素ガラスの更なる詳細な物性測定や実用化するための課題も見られた。一つは試料の大型化である。現在までに直径 10 mm、厚さ 5 mm 程度のバルクの酸窒化ケイ素ガラスを得ることに成功しているが、熱物性におけるガラスの軟化温度の測定や、機械特性における引っ張り、曲げ試験といった材料の信頼性を評価するうえで重要な試験を行うためには現在よりも大きく、均一な試料を作製する必要がある。実用化に対しても、部材としての様々な形状の需要に応えるためには大型化は重要である。また、不純物の低下も課題の一つである。シリカガラスは OH 基のような不純物の存在で材料特性が変化することが知られており、酸窒化ケイ素ガラスにおいてもこの影響を十分に検証する必要がある。実用に向けても、特に半導体分野では高純度であることが求められるため、不純物の低減は大きな課題であると考えられ、今後さらなる研究を進める必要がある。これらの課題をクリアし、応用が可能となれば半導体の製造効率を向上させることが期待でき、産業の発展に大きく貢献をするものであると考えられる。

参考文献

- [1] T. Rouxel, “Elastic properties and short-to medium-range order in glasses,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 3019–3039, (2007)
- [2] 山根正之, “ニューガラス<その機能と応用>,” 日本規格協会, (1989), p. 211
- [3] À. R. Garcia, C. Clausell, and A. Barba, “Oxynitride glasses: A review,” *Boletín de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio*, **55**. Elsevier, 209–218, 01-Nov-2016
- [4] H. Mulfinger, “Physical and Chemical Solubility of Nitrogen in Glass Melts,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 462–467, (1966)
- [5] G. D. Sorarù, E. Dallapiccola, and G. D’Andrea, “Mechanical Characterization of Sol–Gel-Derived Silicon Oxycarbide Glasses,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 2074–2080, (1996)
- [6] T. Rouxel, G. Massouras, and G. D. Sorarù, “High Temperature Behavior of a Gel-Derived SiOC Glass: Elasticity and Viscosity,” *J. Sol-Gel Sci. Technol. 1999 141*, **14**, 87–94, (1999)
- [7] T. Rouxel, G. D. Soraru, and J. Vicens, “Creep Viscosity and Stress Relaxation of Gel-Derived Silicon Oxycarbide Glasses,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 1052–1058, (2001)
- [8] C. Moysan, R. Riedel, R. Harshe, T. Rouxel, and F. Augereau, “Mechanical characterization of a polysiloxane-derived SiOC glass,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 397–403, (2007)
- [9] 作花済夫, “オキシナイトライドガラス–酸化物ガラスのブレイクスルー–,” 内田老鶴圃, (1989), p. 1
- [10] C. Schrimpf and G. H. Frischat, “Some properties of nitrogen-containing Na₂OCaOSiO₂ Glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, **52**, 479–485, (1982)
- [11] K. H. Jack, “Sialons and related nitrogen ceramics,” *J. Mater. Sci.*, **11**, 1135–1158, (1976)
- [12] K. Nuttall and D. P. Thompson, “Observations on the microstructure of hot-pressed silicon nitride,” *Journal of Materials Science*, **9**. Springer, 850–853, May-1974
- [13] C. Greskovich and S. Prochazka, “Stability of Si₃N₄ and Liquid Phase(s) During Sintering,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, C - 96-C - 97, (1981)
- [14] K. R. SHILLITO, R. R. WILLS, and R. B. BENNETT, “Silicon Metal Oxynitride Glasses,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 537–537, (1978)
- [15] K. H. Jack, “Sialons and related nitrogen ceramics,” *Journal of Materials Science*, **11**. Kluwer Academic Publishers, 1135–1158, Jun-1976
- [16] A. Bachar *et al.*, “Effects of addition of nitrogen on bioglass properties and structure,” *J. Non. Cryst. Solids*, **358**, 693–701, (2012)
- [17] P. E. JANKOWSKI and S. H. RISBUD, “Synthesis and Characterization of an Si-Na-

- B-O-N Glass,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 350–352, (1980)
- [18] 作花済夫, “オキシナイトライドガラス—酸化物ガラスのブレークスルー—,” 内田老鶴圃, (1989), p. 37–47
- [19] R. E. Loehman and A. . Fallis, “Oxynitride glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, **42**, 433–445, (1980)
- [20] R. E. Loehman, “Preparation and properties of oxynitride glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, **56**, 123–134, (1983)
- [21] S. Kohn, W. Hoffbauer, M. Jansen, R. Franke, and S. Bender, “Evidence for the formation of SiON glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, **224**, 232–243, (1998)
- [22] 作花済夫, “ゾルーゲル法の科学,” アグネ承風社, (1988), p. 9
- [23] 作花済夫, “ゾルーゲル法の科学,” アグネ承風社, (1988), p. 214–217
- [24] C. J. Brinker, “Formation of Oxynitride Glasses by Ammonolysis of Gels,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C-4-C-5, (1982)
- [25] C. J. Brinker and D. M. Haaland, “Oxynitride Glass Formation from Gels,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 758–765, (1983)
- [26] N. W. Cant and L. H. Little, “THE INFRARED SPECTRUM OF AMMONIA ADSORBED ON CABOSIL SILICA POWDER,” *Can. J. Chem.*, **43**, 1252–1254, (1965)
- [27] G. A. Blomfield and L. H. Little, “Chemisorption of Ammonia on Silica,” *Can. J. Chem.*, **51**, 1771–1781, (1973)
- [28] B. A. Morrow, I. A. Cody, and L. S. M. Lee, “Infrared studies of reactions on oxide surfaces. IV. The structure of chemisorbed ammonia on silica,” *J. Phys. Chem.*, **79**, 2405–2408, (1975)
- [29] R. K. Brow and C. G. Pantano, “Thermochemical Nitridation of Microporous Silica Films in Ammonia,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 9–14, (1987)
- [30] K. Kamiya and M. Ohya, “Nitrogen-containing SiO₂ glass fibers prepared by ammonolysis of gels made from silicon alkoxides,” *Journal of Non-crystalline Solids*, **83**, 208–222, (1986)
- [31] Y. Hasegawa, M. Iimura, and S. Yajima, “Synthesis of continuous silicon carbide fibre Part 2 Conversion of polycarbosilane fibre into silicon carbide fibres,” *J. Mater. Sci.*, **15**, 720–728, (1980)
- [32] J. Zarzycki, M. Prassas, and J. Phalippou, “Synthesis of glasses from gels: the problem of monolithic gels,” *J. Mater. Sci.*, **17**, 3371–3379, (1982)
- [33] 国立天文台編, “理科年表,” 丸善出版, (2016), p. 414
- [34] 作花済夫, “ゾルーゲル法応用の展開,” CMC出版, (2008), p. 81–82
- [35] 山根正之, “ゾルーゲル法の技術的課題とその対策,” アイピーシー, (1990), p. 113

- [36] K. Nakanishi and K. Kanamori, "Organic–inorganic hybrid poly(silsesquioxane) monoliths with controlled macro- and mesopores," *R. Soc. Chem.*, **15**, 3776–3786, (2005)
- [37] K. Kanamori, M. Aizawa, K. Nakanishi, and T. Hanada, "New transparent methylsilsesquioxane aerogels and xerogels with improved mechanical properties," *Adv. Mater.*, **19**, 1589–1593, (2007)
- [38] K. Kanamori and K. Nakanishi, "Controlled pore formation in organotrialkoxysilane-derived hybrids: From aerogels to hierarchically porous monoliths," *Chemical Society Reviews*, **40**, 754–770, 2011
- [39] G. Zu *et al.*, "Versatile Double-Cross-Linking Approach to Transparent, Machinable, Supercompressible, Highly Bendable Aerogel Thermal Superinsulators," *Chem. Mater.*, **30**, 2759–2770, (2018)
- [40] 山根正之, "ゾルゲル法の技術的課題とその対策," アイピーシー, (1990), p. 115–125
- [41] K. Szaniawska, L. Murawski, R. Pastuszak, M. Walewski, and G. Fantozzi, "Nitridation and densification of SiO₂ aerogels," *J. Non. Cryst. Solids*, **286**, 58–63, (2001)
- [42] T. Shimizu *et al.*, "Transparent, Highly Insulating Polyethyl- and Polyvinylsilsesquioxane Aerogels: Mechanical Improvements by Vulcanization for Ambient Pressure Drying," *Chem. Mater.*, **28**, 6860–6868, (2016)
- [43] H. Furuse, N. Horiuchi, and B. N. Kim, "Transparent non-cubic laser ceramics with fine microstructure," *Sci. Rep.*, **9**, (2019)
- [44] K. S. W. Sing *et al.*, "Reporting physisorption data for gas/solid system with special reference to the determination of surface area and porosity," *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603–619, (1985)
- [45] H. Segawa, S. Samitsu, and N. Hirosaki, "Synthesis of silica glasses doped with SiAlON phosphors by supercritical drying," *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, **8**, 247–252, (2017)
- [46] H. Aguiar, J. Serra, P. González, and B. León, "Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies," *J. Non. Cryst. Solids*, **355**, 475–480, (2009)
- [47] E. S. Park, H. W. Ro, C. V. Nguyen, R. L. Jaffe, and D. Y. Yoon, "Infrared spectroscopy study of microstructures of poly(silsesquioxane)s," *Chem. Mater.*, **20**, 1548–1554, (2008)
- [48] A. Borba, M. Almangano, A. A. Portugal, R. Patrício, and P. N. Simões, "Methylsilsesquioxane-Based Aerogel Systems - Insights into the Role of the Formation of Molecular Clusters," *J. Phys. Chem. A*, **120**, 4079–4088, (2016)
- [49] 作花済夫, "ゾルゲル法の科学," アグネ承風社, (2014), p. 181–182

- [50] K. Ogasawara *et al.*, “Ammonia Decomposition over CaNH-Supported Ni Catalysts via an NH₂-Vacancy-Mediated Mars-van Krevelen Mechanism,” *ACS Catal.*, **11**, 11005–11015, (2021)
- [51] F. R. García-García, Y. H. Ma, I. Rodríguez-Ramos, and A. Guerrero-Ruiz, “High purity hydrogen production by low temperature catalytic ammonia decomposition in a multifunctional membrane reactor,” *Catal. Commun.*, **9**, 482–486, (2008)
- [52] S. F. Yin, Q. H. Zhang, B. Q. Xu, W. X. Zhu, C. F. Ng, and C. T. Au, “Investigation on the catalysis of CO_x-free hydrogen generation from ammonia,” *J. Catal.*, **224**, 384–396, (2004)
- [53] 大橋直樹, 瀬川浩代, and 大沢祐太, “匂いを嗅ぐ焼成炉—雰囲気焼成を科学する—,” *Ceram. Japan*, **56**, 552–555, (2021)
- [54] A. Yasumori, “Preparation of inorganic bulk glasses by sol-gel method,” *Seimitsu Kogaku Kaishi/Journal Japan Soc. Precis. Eng.*, **70**, 462–465, (2004)
- [55] C. Vollmer, J. Leitner, D. Kepaptsoglou, Q. M. Ramasse, H. Busemann, and P. Hoppe, “Isotopic compositions, nitrogen functional chemistry, and low-loss electron spectroscopy of complex organic aggregates at the nanometer scale in the carbonaceous chondrite Renazzo,” *Meteorit. Planet. Sci.*, Maps.13389, (2019)
- [56] B. Lacroix, V. Godinho, and A. Fernández, “Nitrogen Nanobubbles in a-SiO_xN_y Coatings: Evaluation of Its Physical Properties and Chemical Bonding State by Spatially Resolved Electron Energy-Loss Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C*, **120**, 5651–5658, (2016)
- [57] S. Sturm *et al.*, “Pulsed-laser fabrication of gas-filled hollow Co-Pt nanospheres,” *Acta Mater.*, **61**, 7924–7930, (2013)
- [58] C. J. Brinker and G. W. Scherer, “Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing,” Academic Press, (1990), p. 839–841
- [59] A. Bertoluzza, C. Fagnano, M. Antonietta Morelli, V. Gottardi, and M. Guglielmi, “Raman and infrared spectra on silica gel evolving toward glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, **48**, 117–128, (1982)
- [60] A. Dasgupta, D. U. Jin, and C. G. Takoudis, “Film strain and compositional changes in thermally nitrified silicon dioxide thin films,” *Thin Solid Films*, **472**, 270–274, (2005)
- [61] C. J. Brinker and G. W. Scherer, “Sol-Gel Science,” Academic Press, (1990), p. 541–546
- [62] M. Klanjšek Gunde and M. Maček, “Infrared optical constants and dielectric response functions of silicon nitride and oxynitride films,” *Phys. Status Solidi Appl. Res.*, **183**, 439–449, (2001)

- [63] N. Wada, S. A. Solin, J. Wong, and S. Prochazka, “Raman and IR absorption spectroscopic studies on α , β , and amorphous Si_3N_4 ,” *J. Non. Cryst. Solids*, **43**, 7–15, (1981)
- [64] C. J. Brinker and D. M. Haaland, “Oxynitride Glass Formation from Gels,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 758–765, (1983)
- [65] W. S. Liao, C. H. Lin, and S. C. Lee, “Oxidation of silicon nitride prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperature,” *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2229–2231, (1994)
- [66] P. Fink, B. Müller, and G. Rudakoff, “Ammoniation and nitridation of highly disperse silica,” *J. Non. Cryst. Solids*, **145**, 99–104, (1992)
- [67] R. Brüning, “On the glass transition in vitreous silica by differential thermal analysis measurements,” *J. Non. Cryst. Solids*, **330**, 13–22, (2003)
- [68] K. Saito and A. J. Ikushima, “Reduction of light-scattering loss in silica glass by the structural relaxation of ‘frozen-in’ density fluctuations,” *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 3504–3506, (1997)
- [69] F. Nürnberg, B. Kühn, and K. Rollmann, “Metrology of fused silica,” <https://doi.org/10.1117/12.2242487>, **10014**, 42–54, (2016)
- [70] 吉田英弘, “焼結の基礎—理論的背景から実際まで—I. さまざまな焼結手法,” *Mater. Japan*, **58**, 570–575, (2019)
- [71] T. Nishimura, X. Xu, K. Kimoto, N. Hirotsuki, and H. Tanaka, “Fabrication of silicon nitride nanoceramics-Powder preparation and sintering: A review,” *Science and Technology of Advanced Materials*, **8**. IOP Publishing, 635–643, 31-Oct-2007
- [72] M. OCHIAI, “Fumed Silica,” *Earozoru Kenkyu*, **5**, 32–43, (1990)
- [73] 倉上拓真, “気中熔融法による Y-Si-Al 系酸窒化物ガラスの作製と高濃度窒素含有のための検討,” 東京工業大学 物質理工学院 材料系 材料コース 令和2年度修士論文, (2021)
- [74] K. M. Davis and M. Tomozawa, “An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, **201**, 177–198, (1996)
- [75] 稲葉誠二 and 藤野茂, “ガラスの機械的性質,” *NEW Glas.*, **23**, 47–52, (2008)
- [76] 松岡純, “ガラスの熱伝導率の組成依存性,” *New Glas.*, **27**, 20–23, (2012)

謝辞

本研究は、東京理科大学先進工学研究科マテリアル創成工学専攻、瀬川研究室および物質・材料研究機構において行われました。

本論文の作成にあたり、終始適切な助言と丁寧な指導を下さった瀬川 浩代教授に深く感謝します。本論文の審査の労をお取り頂き、細部にわたる指導をいただきました、安盛 敦雄教授、西尾 圭史教授、前田 敬教授、郡司 天博教授に心より感謝申し上げます。

調査および分析においては、物質・材料研究機構の大橋 直樹博士、西村 聡之博士、松井 良夫博士、大澤 健男博士、中西 貴之博士、谷田部 朋枝氏には仔細にわたってご指導、ご協力頂きました。ここに感謝の意を表します。

東京理科大学先進工学研究科マテリアル創成工学専攻、安盛・勝又研究室の勝又 健一准教授、町田 慎悟助教、および元助教の岩崎 謙一郎博士にも、仔細にわたってご指導、ご協力頂きました。また、同研究室の先輩、同期、後輩の皆様には常に刺激的な議論を頂き、精神的にも支えられました。本当にありがとうございました。

最後に、本研究ならびに学業全般にわたって経済的・心身的に支援して下さる家族に深く感謝し、お礼を申し上げます。

大沢 祐太