

氏名（本籍） おお さわ ゆう た（東京都）
大 沢 祐 太（東京都）
学位の種類 博士（工学）
学位記番号 甲第 1139 号
学位授与の日付 2022 年 3 月 19 日
学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目 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

論文審査委員 （主査）客員教授 瀬川 浩代
教授 安盛 敦雄 教授 西尾 圭史
嘱託教授 前田 敬 教授 郡司 天博

論文内容の要旨

ガラスの中で最も高い耐熱性と紫外光透過性を有するシリカガラスは、半導体微細加工用のレンズやフォトマスク用の基板など、半導体産業において重要な役割を果たしている。しかし近年ではレーザー光源の高出力化などに伴い、シリカガラスを越える耐熱性を持つガラスの開発が求められている。そこで注目されているのが、酸化物ガラスの酸素の一部を窒素で置き換えた、酸窒化物ガラスである。ガラス中の窒素は酸素よりも共有結合性の高い結合を形成するために、同じ組成の酸化物ガラスよりもガラス転移温度や硬さといった物性値が上昇することが知られており、シリカガラスにおいても、窒素を導入することで上昇が期待される。

シリカガラスの酸素を窒素に一部置き換えた酸窒化ケイ素ガラスの作製では、原料となる窒化ケイ素は融点を持たず 1800 °C 以上で分解するため、一般的なガラスの作製方法である熔融・急冷法によって均質なガラスを得ることは困難である。低温プロセスであるゾル・ゲル法で作製したシリカゲルをアンモニアガス雰囲気中で加熱することで窒化・焼結する合成法も試みられてきたが、この方法で合成された酸窒化ケイ素ガラスはアンモニアガスが内部まで拡散しないため窒素含有量が数%に留まっている。このように、バルク状で窒素が多く含まれる酸窒化ケイ素ガラスの作製は難しい。

そこで本研究は緻密なバルク状の酸窒化ケイ素ガラスを作製し、そのガラスの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物性を明らかにすることを目的とした。これまでに合成した酸窒化ケイ素ガラスの結合状態と熱的物性について評価を行った。さらに窒化処理中の雰囲気中の調

査を行うことで緻密化に必要な条件の検討を行った。また加圧焼結を用いた緻密化を検討し、緻密な酸窒化ケイ素ガラスを作製して、得られたガラスの物性を評価した。

本論文の第 1 章では緒論として、研究の背景や既往の研究、本研究の目的を述べた。

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合成について述べた。ゾル-ゲル法によって作製したゲルに超臨界乾燥を用いることで得られる細孔径・比表面積の大きいエアロゲルや、有機基を含有するゲルを窒化することで窒素濃度の増加が報告されている。そこで本研究ではこれらを組み合わせた CH_3 基含有シリカ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合成を行った。テトラメチルオルソシリケート (TMOS) から作製したシリカゲルについて、超臨界乾燥によって得られたエアロゲルと、大気圧下で乾燥させたキセロゲルを NH_3 雰囲気中、 750°C で窒化して比較すると、窒素含有量はキセロゲルの 1.6 mass% に対し、エアロゲルでは 2.8 mass% に増加した。またキセロゲルでは窒化により破碎したが、エアロゲルはクラックが入ったのみであり、バルク形状を保った。他成分系として、Eu を添加したアルミノシリケートゲルについても比較したところ、 1000°C の窒化でキセルゲルでは 0.6 mass% であったのに対し、エアロゲルでは 13.9 mass% まで増加した。有機基の効果の検討としてテトラメチルオルソシリケート (TMOS) とメチルトリメトキシシラン (MTMS) から作製した CH_3 基含有シリカエアロゲル ($\text{MTMS/TMOS} = x/(1-x)$) を作製すると、 $x \leq 0.5$ では透明なエアロゲルが得られ、一方で $x = 0.8$ のゲルは粒子径が大きくなり、白濁した。これらのゲルを 750°C で窒化すると亀裂なく窒化でき、メチル基の導入によりクラックの抑制ができた。窒素濃度は x の増加と共に上昇し、 $x = 0.5$ としたゲルを用いた場合には 4.7 mass% の窒素を含む透明な多孔質ガラスが得られた。また窒化処理における反応を詳細に理解するため、 NH_3 ガスを流しながら炉を昇温し、その際の炉内ガスの組成についてガスクロマトグラフィを用いて評価した。ゲルの存在下では $500\text{--}600^\circ\text{C}$ において NH_3 濃度のわずかな減少が見られ、ゲルによる NH_3 の吸着が考えられた。 $600\text{--}800^\circ\text{C}$ では CH_4 が検出され、この温度でゲル中の CH_3 基が脱離することがわかった。フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) を用いて窒化前後の赤外吸収スペクトルより、窒化前に見られていた Si-C の振動に由来する吸収が 750°C の窒化後には見られなくなった。このことから、 CH_3 基と NH_3 が置換することによる窒化反応の進行が考えられ、 CH_3 基の添加は窒化挙動に対しても効果的であることが示された。

第 3 章「窒化温度による窒素濃度増加の検討」では、窒素含有量に対する窒化温度の影響を調査し、窒素含有量増加の検討および窒化温度ごとの反応について述べた。既往の研究よりシリカゲルを NH_3 雰囲気中で加熱して窒化した場合には 900°C 以上で窒素含有量が増加することが報告されている。またシリカゲルを大気中で加熱した場合には、 1050°C で密度が上昇し、緻密なガラスが得られることが知られている。そこで、第 2 章において 750°C での窒化によりバルク状の酸窒化ケイ素ガラス作製に成功した CH_3 基含有シリカエアロゲルを用いて、窒化温度を上昇させることで窒素含有量の増加を目指した。窒化温度を 750°C から上昇させていくと、 900°C から 1100°C の温度域において大きな窒素含有量の増加が見られ、 1200°C では約 12 mass% の窒素導入に成功した。 1200°C 以上の温度域で

は窒素含有量は飽和し、変化が小さくなった。一方で、かさ密度は 1100 °C までの窒化温度では大きな変化が見られなかったが、1200 °C では増加した。1400 °C で窒化した際にはかさ密度が 1.8 g/cm³ に到達し、相対密度は 75% となった。作製した酸窒化ケイ素ガラスの化学結合状態をフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) による振動解析を行うと、[Si-N] 結合に帰属される振動モードの強度が窒素濃度の増加とともに増大しており、導入された窒素がケイ素と結合を形成することが明らかになった。また第 2 章にて行った炉内ガス分析について、1400 °C までの結果では、NH₃ の分解は 900 °C 付近まで見られておらず、1000–1100 °C ではシリカエアロゲル存在下において NH₃ の濃度が減少しており、窒化反応の進行による NH₃ の消費が考えられた。さらに温度を上げた 1200 °C 以上では、NH₃ の濃度が大きく減少したが、シリカエアロゲルの存在下ではわずかに NH₃ 濃度が高いことから、ゲルからの NH₃ の脱離が考えられた。以上のことから各温度における反応は、750 °C までの窒化温度では第 2 章の検討により CH₃ と NH₃ の反応による窒化、900–1100 °C ではシリカゲルと NH₃ の直接の反応、すなわち Si-O-Si の結合を切断し Si-NH₂ のように結合する反応が考えられた。さらに温度を上げた 1200 °C 以上では近接する Si-NH₂ 同士が結合し、NH₃ が脱離する反応が考えられ、この結合の形成が密度上昇の駆動力となっていることが考えられた。得られたガラスサンプルを示差熱分析によって測定し、ガラス転移温度を評価したところ、ガラス転移温度は窒素濃度の増加とともに上昇し、シリカガラスよりも 200 °C 以上も高い 1400 °C 付近まで上昇していることがわかった。このことは窒素の導入により非常に高い耐熱性を持つガラスの作製に成功したことを示している。一方で 1400 °C での窒化であっても相対密度が 75% となっているのは、ガラス転移温度の上昇のために粘性流動が起こらないためであると考えられる。以上より、CH₃ 基含有シリカエアロゲルの NH₃ を用いた窒化において、窒化温度を上昇させることにより、窒素含有量が増加することを示した。特に 900–1100 °C では窒素含有量が大きく上昇し、1200 °C 以上では窒素含有量が飽和する一方で、緻密化が進行することが明らかとなった。

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」では加圧焼結を用いた酸窒化ケイ素ガラスの焼結を行い、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について検討した。また作製した酸窒化物ガラスの物性について述べた。これまでの検討により、シリカエアロゲルを窒化して得られた酸窒化ケイ素ガラスを緻密化するための条件として 1400 °C 以上の高温が必要であることが明らかになった。そこで窒化と緻密化のプロセスを分割し、窒化によって得られた酸窒化ケイ素ガラスを加圧焼結することで緻密で透明な酸窒化ケイ素ガラスの作製を目指した。加圧焼結法として、本研究では放電プラズマ焼結 (SPS) を選択した。放電プラズマ焼結では一軸方向の加圧と共に、パルス通電加熱によって焼結を行う手法であり、Si₃N₄ など難焼結性セラミックスの焼結にも用いられるため、作製した酸窒化ケイ素ガラスの緻密化が期待できる。CH₃ 基含有シリカエアロゲルを 1300 °C で窒化することで得られた酸窒化ケイ素ガラスについて、粉碎後に SPS を用いて N₂ 雰囲気、80 MPa、1600 °C の条件で焼結を行うと、窒素を 11.3 mass% 含む、厚さ 0.4 mm の透明なガラスが得られた。このガラスの密度は 2.27 g/cm³ であり、シリカガラスの密度 (2.2 g/cm³) と比較して高い密度を示した。さらに SPS の条件検討と

として、異なる温度での焼結を行った。ここではサンプル量確保のため、市販のアモルファスシリカ ($\alpha\text{-SiO}_2$) 粉末 (Aerosil 300, 日本アエロジル) を原料として用いた。原料の $\alpha\text{-SiO}_2$ 粉末を $1000\text{ }^\circ\text{C}$ で窒化して得られた粉末は窒素を 13 mass%程度含有しており、それを原料とし、 N_2 雰囲気、 80 MPa で加圧し $1400\text{--}1600\text{ }^\circ\text{C}$ で SPS による焼結を行った。第 3 章において相対密度が 75%となった $1400\text{ }^\circ\text{C}$ での焼結では、SPS を用いることで相対密度 82 %まで上昇した。さらに焼結温度を上げると、 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ では相対密度が 100%に到達し、透明で緻密な酸窒化ケイ素ガラスが得られた。このガラスは 10 mass%を超える窒素を含有し、かつ透明であり、かさ密度は一般的なシリカガラスの密度 (2.2 g/cm^3) を上回る 2.7 g/cm^3 まで上昇した。得られたガラスの物性を、光学特性として紫外・可視・近赤外の透過率測定、機械特性としてビッカース硬さ及びヤング率の測定、熱的特性として熱伝導率の測定を行うことで、酸窒化ケイ素ガラスの材料特性を調査した。透過率測定では紫外吸収端が 350 nm 付近に見られ、市販のシリカガラスと比較して長波長側へシフトした。窒素の導入により、バンドギャップの大きさが変化したためであると考えられる。機械特性ではヤング率は 148.6 GPa 、ビッカース硬さが 14.9 GPa を示し、シリカガラスのビッカース硬さ 9.2 GPa 、ヤング率 72.6 GPa よりも高い値を示した。熱伝導率についても同様に向上が見られ、シリカガラス (1.38 W/(m K)) よりも高い 2.68 W/(m K) を示した。以上より、窒化したシリカ粉末を原料とし、SPS を用いて焼結することで、窒素含有量が 10 mass%を超え、かつ透明であり、シリカガラスよりも高い機械特性および熱的特性を示す酸窒化ケイ素ガラスの作製可能であることを示した。

第 5 章では、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し、また本研究成果を用いることにより、今後酸窒化ケイ素ガラスが半導体のサーマルプロセスなどへの材料応用が期待されることを示した。

論文審査の結果の要旨

ガラス材料において機械特性の一つであるヤング率と熱特性温度であるガラス転移温度には相関があることが知られている。酸化物ガラス中への窒素や炭素の導入によってこれらの特性が向上することが以前より報告されている。一方、シリカガラスは、酸化物ガラスの中で最も高い耐熱性と優れた機械特性を有するガラスとして、半導体プロセスをはじめとした様々な用途に応用されている。シリカガラスより優れた耐熱性、機械特性を有するガラスはより高度な材料プロセスにおいて必要であるものの、未だ開発されてない。シリカガラスの酸素の一部を窒素に置換した酸窒化ケイ素ガラスが有用であると考えられるが、作製方法は十分に確立されておらず、ガラス物性が明らかになっていない。そこで本研究では、シリカゲルを窒化することで酸窒化ケイ素ガラスを作製する方法を検討し、その作製プロセスについての知見を得るとともに、作製したガラスの

種々の物性を評価し窒素を導入したことによる効果を明らかにすることを目的としている。

本論文は5章より構成されている。第1章では緒論として、研究の背景や既往の研究、本研究の目的を述べている。

第2章では、メチル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を行った。ゾル-ゲル法によって作製したゲルを超臨界乾燥することで得られるシリカエアロゲルと常圧での乾燥得られるキセロゲルを作製し、アンモニア雰囲気中 750 °C で窒化焼結し、酸窒化ケイ素ガラスの作製を目指した。キセロゲルは窒化後に粉々に粉砕してしまったのに対して、エアロゲルは形状を保った。また、メチル基を含まないエアロゲルは窒化後にクラックが発生したものの、メチル基を含有するゲルでは窒化後もクラックは発生せずに、バルク形状を保つことを明らかにした。窒化後のサンプルの化学結合状態を赤外線(IR)スペクトルにより分析したところ、窒化によってメチル基が脱離し、Si-N 結合が形成されることを確認した。窒素濃度は、ゲル中のメチル基濃度の増加に伴って、増加した。また、窒化時の炉内のガス組成をガスクロマトグラフィによって評価し、窒化反応についての知見を得た。800 °C 以下では NH₃ の減少と CH₄ の生成が確認された。また、1000 から 1100 °C ではゲルによる NH₃ の濃度の減少を確認したが、1200 °C 以上では NH₃ の増加が確認された。以上より、メチル基含有エアロゲルを用いることで、メチル基とアンモニアの反応が起こり、バルク形状を保ったまま、窒素を 4.7mass%含む酸窒化ケイ素ガラスを作製できることを示した。

第3章では、窒化温度を上昇させることで酸窒化ケイ素ガラスの窒素含有量の増加および緻密化を目指した。第2章で得られた酸窒化ケイ素ガラスを対象として、窒化温度を 1400 °C まで上昇させた。窒化温度が 900 °C から 1100 °C において窒素含有量が増加し、1200 °C 以上ではほぼ一定の約 12 mass%となった。かさ密度は 1100 °C までの窒化温度ではほぼ一定であったが、1200 °C 以上から緻密化が進行し、1400 °C では 1.8 g/cm³に到達した。窒化温度を 900 °C から 1100 °C に上昇させると、IR スペクトルにおける Si-N 結合に起因する振動ピークが増大しており、導入された窒素がガラス骨格内で Si-N 結合を形成し、増加することを明らかにした。また、サンプルのガラス転移温度は窒素濃度の増加に伴い上昇し、シリカガラスより 200 °C 以上高い 1400 °C 付近となることを確認した。上記の結果と第2章のガス組成分析の結果に基づいて、各窒化温度における窒素の導入プロセスを検討し、窒素濃度の上昇と緻密化の進行が起こるプロセスを無機材料化学および表面化学の視点から説明している。

第4章では、放電プラズマ焼結(SPS)を用いることで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し、得られた酸窒化ケイ素ガラスの物性評価から窒素導入の効果を明らかにすることを目的とした。第3章で得られたガラスサンプル用いて SPS 法を行うと、厚さ 0.4 mm の透明な酸窒化ケイ素ガラスが得られた。窒素は 11.3 mass%含有しており、原料としたサンプル中の窒素濃度とほぼ等しく、SPS 法によって

窒素の脱離がほとんど起こらないことを明らかにした。また、その SPS 条件に基づいて市販のアモルファスシリカを原料とし酸窒化ケイ素ガラスを作製した。透明で緻密な酸窒化ケイ素ガラスが得られ、13 mass%を超える窒素を含有し、かさ密度は 2.7 g/cm^3 となった。得られた酸窒化ケイ素ガラスのヤング率や熱伝導率はシリカガラスの約 2 倍程度となり、屈折率や硬さにおいても高い値を示すことが明らかになった。シリカガラスへの窒素の導入によって特性が向上することを実験的に明らかにし、固体物理学の視点より説明している。

第 5 章では、本論文を総括すると共に、今後の課題および本研究の成果から期待される機能材料への展開に対する今後の展望を示している。

以上のように本論文は、メチル基を含有するシリカエアロゲルの窒化により酸窒化ケイ素ガラスを作製し、その作製プロセスに関する知見を得たものであり、得られたガラスが窒素の導入によってシリカガラスの約 2 倍のヤング率や熱伝導率を示すことを明らかにしている。さらなる発展により、酸窒化ケイ素ガラスはシリカガラスをさらに上回る物性を有するガラスとして今後工業的な応用展開が期待される。よって本論文は、博士（工学）の学位論文として十分に価値あるものと認められる。