

| | |
|------------|---|
| 氏名 | 陳立東 |
| 授与学位 | 工学博士 |
| 学位授与年月日 | 平成2年3月28日 |
| 学位授与の根拠法規 | 学位規則第5条第1項 |
| 研究科, 専攻の名称 | 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料物性学専攻 |
| 学位論文題目 | 化学気相析出法による炭化ケイ素粉体および 炭化ケイ素基複合粉体の合成に関する研究 |
| 指導教官 | 東北大学教授 平井 敏雄 |
| 論文審査委員 | 東北大学教授 平井 敏雄 東北大学教授 渡辺 龍三 東北大学教授 菊池 淳 |

論文内容要旨

第1章 緒 論

炭化ケイ素 (SiC) は構造材料および電子材料として応用されている。一般に, SiC 材料は, 粉体を原料として成形, 焼結および加工等のプロセスを経て作られている。出発原料粉体の特性は, 成形や焼結の過程に直接的な影響を与え, 焼結体の微細構造と特性に大きな影響を及ぼすことから, 出発原料粉体の特性と微細構造を制御することは重要である。

緻密な焼結体を得るためには, 原料粉体は高純度で, 球状で, 微粒かつ均一粒径で, 無凝集である必要がある。また SiC は難焼結性のため, 焼結助剤が必要とされる。一般には, B と C が有効な焼結助剤として知られている。そこで, B および C が SiC 微粉体中に微細分散した複合粉体が得られれば, SiC の焼結性および焼結体の特性の一層の向上が期待できる。また, SiC の機械的, 熱的および電気的性質を改善するために, 他成分の添加による複合化が試みられている。中でも, SiC /WxC 系では高靱化効果が期待されている。しかし, WxC を SiC に混合して焼結する場合に, SiC の焼結性が著しく低下し, 得られた焼結体の耐酸化性などは劣化するなどの問題がある。そこで, WxC (核) /SiC (殻) 複合微粒子が得られれば, SiC 本来の性質を損なうことなく複合化が達成できると期待される。また, 熱電素子材料への応用においては, ナノボアが微細に分散した多孔質 SiC 材料が有望視されている。この場合, 中空の SiC 微粒子が原料として有望である。以上のいずれの場合においても, 微粒子の微細構造の制御および構造解析は不可欠である。

本研究は、化学気相析出 (CVD) 法により SiC 粉体および SiC 基複合粉体を合成し、さらに、その合成した粉体の微細構造および粉体の諸性質を調べることににより、合成条件と構造および諸性質の関係を明らかにすることを目的として行われた。

第 2 章 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 + \text{H}_2$ 系による SiC 粉体の合成

本章では、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 + \text{H}_2$ を原料ガスとして中実で球状の β -SiC 微粉体を合成し、得られた粉体の微細構造と合成条件との関係について検討した。合成温度 1673K、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 濃度 7.0 mol%，総流量 $2.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ の条件で、遊離 Si および遊離 C を含まない β -SiC 粉体得られた。粉体中の C/Si 比は、合成温度の上昇、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 濃度の上昇および総流量の低下とともに増大した。遊離 Si あるいは遊離 C はそれぞれ数 nm のサイズで粒子内部に存在し、得られた粉体はナノ複合粒子と言える。

生成した粉体粒子は粒径が均一で、多結晶球状粒子であった。平均粒子径は合成温度の低下、反応ガス濃度の増加およびガス流量の減少につれて増大し、合成条件に応じて 45 から 130 nm の範囲で変化した。粒径の変化は融着機構によって説明できた。

生成した粉体中の β -SiC の格子定数はバルク β -SiC 結晶の値より大きく、合成温度の上昇とともに減少した。これらの挙動は、主に β -SiC 微粒子の内部歪に起因するものと考えられる。

$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 + \text{H}_2$ の CVD 反応による SiC 微粒子の生成は、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ の分解 ($> 1273\text{K}$) による SiC 核の生成と成長によるものと推察された。

第 3 章 $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$ 系による SiC の合成

本章では、 $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$ を原料ガスとして中空の SiC 微粒子および Si 核を有する SiC 微粒子を合成し、それらの微細構造と合成条件との関係について検討した。1623K 以下で得られた β -SiC 粒子は Si 核および空洞を有した。合成温度の上昇につれて、SiC 殻層が厚くなるとともに空洞が大きくなった。1673K で得られた粉体粒子は中空状であった。透過電子顕微鏡観察により求められた粉体の粒径は、合成温度の上昇、原料ガス濃度の増加およびガス流速の減少につれて増大し、反応条件に応じて 46 から 114 nm の範囲で変化した。

遊離 Si を含む β -SiC 粒子の格子定数は、 β -SiC バルク結晶の値より大きく、炭化比 (SiC / (SiC + Si)) の増加とともに減少し、炭化比が 70 wt% 以上ではほぼ β -SiC バルク結晶の値と一致した。これらの挙動は、主に β -SiC 微粒子の内部歪に起因するものと考えられる。

Si 核を有する SiC 微粒子および中空の SiC 微粒子の生成は、次の生成過程によるものと推察される。 SiH_4 は 973K 以上で分解し、Si 粒子を形成する。生成した Si 粒子は 1273K 以上で CH_4 により表面から炭化され、内部の Si が SiC 層を通して表面に拡散することにより SiC が生成する。

第 4 章 SiC 微粒子の赤外吸収による構造解析

Si 核を有する SiC 微粒子において、Si 核と SiC 殻層のサイズは、第 3 章において生成機構および粉体密度によって推測したが、SiC 殻層が非常に薄い場合または Si 核が小さい場合、TEM 観察

による確認はできなかった。本章で、SiC 微粒子の赤外吸収特性を調べ、表面フォノンモードと仮定した有効媒質理論を用いて理論的検討を行い、SiC 微粒子の微細構造について明らかにした。

$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 + \text{H}_2$ を原料ガスとして合成した中実の微粒子では、 β -SiCの横光学モード(ω_{TO})と縦光学モード(ω_{LO})の間に表面フォノンモードによる一つの吸収ピークが認められ、この吸収ピークは β -SiCの格子定数の増大および過剰Siの含有量の増加につれて低波数側にシフトした。 $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$ を原料ガスとして合成したSi核を有する β -SiC微粒子では、 β -SiC殻の形状異方性により、 ω_{TO} と ω_{LO} の間に二つの吸収ピークが認められ、Si核の減少およびSi核中の空洞の増大につれてTO側のピークは高波数側に、LO側のピークは低波数側にシフトするとともに、LO側のピーク強度は著しく低下した。

本章では、SiC 微粒子の微細構造と赤外吸収スペクトルの関係を明らかにするとともに、赤外吸収スペクトルがSiC 微粒子の構造解析に有力であることを明らかにした。

第5章 SiC/B 複合粉体の合成・構造

本章では、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 + \text{H}_2$ 系および $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$ 系に B_2H_6 ガスを導入して0~7.7wt%Bを含んだSiC/B複合粉体を合成し、複合粉体中のBの存在状態および複合粉体の焼結特性について調べた。複合粉体中のBは SiB_4 や B_4C などのような化合物としてでなく、遊離Bおよび固溶Bとして存在する。B含有量が2wt%までは、Bは主に個々のSiC微粒子の内部に存在するが、2wt%以上になると、SiC微粒子の表面にも存在するようになる。また、3.5wt%以下ではSiC微粒子以外にB微粒子は認められなかったが、7.7wt%の粉体において、SiC微粒子の周りにB微粒子が認められた。

CVD-SiC/B複合粉体は、無加圧焼結によって従来のSiC粉体より100°C低い2000°Cで相対密度98.4%に緻密化した。これは本研究で合成したCVD-SiC/B複合粉体が微粒かつ均一粒径で、球状で、凝集しないうえ、焼結助剤となるB+Cが粉体中に均一に分散したため、焼結性が向上したためと考えられる。また、2000°Cで得られた焼結体は 2990kgmm^{-2} のピッカース硬度を有し、従来のSiC焼結体より約 500kgmm^{-2} 増大した。これは、SiC/B複合粉体がより低温で焼結し、得られた焼結体が緻密で微細な組織を有するためと考えられる。

第6章 SiC/W₂C 複合粉体の合成・構造

本章では、 $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4 + \text{WF}_6 + \text{H}_2$ を原料ガスとしてSiC/W₂C複合粉体を合成し、得られた粉体の微細構造を調べ、微細構造と合成条件との関係について検討した。 $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4 + \text{WF}_6 + \text{H}_2$ 系のCVDによりSiC/W₂C複合粉体を合成するためには、 SiH_4 ガスを炉内の高温領域に導入し、 WF_6 ガスと混合する必要があることが明らかになった。

TEM観察、EDX分析および赤外吸収スペクトル解析によって、得られたSiC/W₂C複合粉体は、中空の β -SiC微粒子とW₂C(核)/SiC(殻)複合微粒子からなることが判明した。W₂C核を有する β -SiC粒子の生成は次の過程によるものと推察される。低温部で混合された WF_6 と CH_4 ガスが反応してW₂C微粒子が生成し、生成したW₂C微粒子の表面が高温域でSiCの核生成

の場合になるために、 W_2C (核)/SiC (殻) 複合粒子が生成する。 SiH_4 濃度の低下につれて、中空のSiC粒子と W_2C (核)/SiC (殻) 粒子の粒径は、それぞれ70から40nm, 30から18nmに減少した。

第7章 総 括

本章では、本研究で得られた成果を総括した。

本研究は、化学気相析出法により、微細構造、組成およびその他の諸性質を制御できるSiC粉体およびSiC/B, SiC/Si, SiC/ W_2C 複合粉体を得ることができることを明らかにした。またSiC微粒子およびSiC基複合微粒子の微細構造解析に赤外吸収スペクトル解析法を適用し、赤外吸収スペクトルがSiC微粒子およびSiC基複合微粒子の構造解析に有効であることを明らかにした。

審査結果の要旨

セラミック材料を高性能化するためには、セラミック原料粉体の特性、微細構造を制御することが重要である。本論文は、非酸化セラミックスの代表的な物質の一つである炭化ケイ素 (SiC) を取り上げ、SiC 粉体および SiC 基複合粉体を化学気相析出 (CVD) 法により合成し、さらに、それらの微細構造の制御と解析を目的として行った研究をまとめたもので、全編 7 章よりなる。

第 1 章は緒論である。

第 2 章では、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 + \text{H}_2$ を原料ガスとして、中実の SiC 微粒子を合成し、生成した粉体の組成、微細構造および SiC 微粒子の生成機構について検討を行い、微粒かつ均一粒径で、無凝集で、球状の SiC 粉体を合成するために最適条件を明らかにしている。

第 3 章では、 $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$ を原料ガスとして、中空の SiC 微粒子および Si 核を有する SiC 微粒子を合成し、生成した粉体の微細構造を調べ、SiC 微粒子の生成機構についても検討を行い、微細構造と CVD 合成条件との関係を明らかにしている。

第 4 章では、中実および Si 核を有する SiC 微粒子の赤外吸収特性を調べ、有効媒質理論を用いて検討を行い、赤外吸収特性が SiC 微粒子の微細構造に強く影響されることを示し、赤外吸収スペクトルが SiC 微粒子の構造解析に有効であることを明らかにしている。

第 5 章では、 $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$ 系および $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 + \text{H}_2$ 系の原料ガスに B_2H_6 ガスを導入して、B が SiC 粒子中に微細に分散した SiC/B 複合粉体を合成し、さらに SiC/B 複合粉体は無加圧焼結によって従来の SiC 粉体より 100°C 低い 2000°C で相対密度 98.4% に緻密化することを示し、複合化の有効性を実証している。

第 6 章では、 $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4 + \text{WF}_6 + \text{H}_2$ を原料ガスとして、 W_2C 核を有する SiC 微粒子を合成し、生成した粉体の組成と構造を調べ、SiC/ W_2C 複合微粒子の生成機構についても検討を行い、複合微粒子の微細構造と CVD 合成条件との関係を明らかにしている。

第 7 章は総括である。

以上要するに、本論文は、SiC 粉体および SiC 基複合粉体を CVD 法により合成し、SiC 微粒子の微細構造解析に赤外吸収スペクトル解析法を適用し、合成条件と微細構造との関係を明らかにすることによって、SiC 材料の高性能化に不可欠な SiC 粉体を合成するための有益な知見を得たものであり、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。