

●セラミック前駆体としてのシルセスキオキサン誘導体 VH-SQ

Application of Silsesquioxane Derivative “VH-SQ” as a Ceramic Precursor through High Temperature Pyrolysis

岩瀬 賢明
Yoshiaki Iwase

Key Word : Polymer-Derived Ceramics, Silsesquioxane, Silicon Carbide, Amorphous Ceramics, Silicon Oxycarb

1 緒言

近年、有機材料と無機材料の長所の両立を目指した有機-無機ハイブリッド材料の研究開発が盛んに行われている。期待される特性として、有機材料に由来する分子設計の自由度の高さや溶解性、加工性、無機材料に由来する耐熱性や硬度が主に挙げられる。これらの特性を併せ持つものとして、ケイ素原子に3つの酸素原子が結合したT構造を主骨格とするシルセスキオキサン(SQ, 図1)が注目されている^{1,2)}。

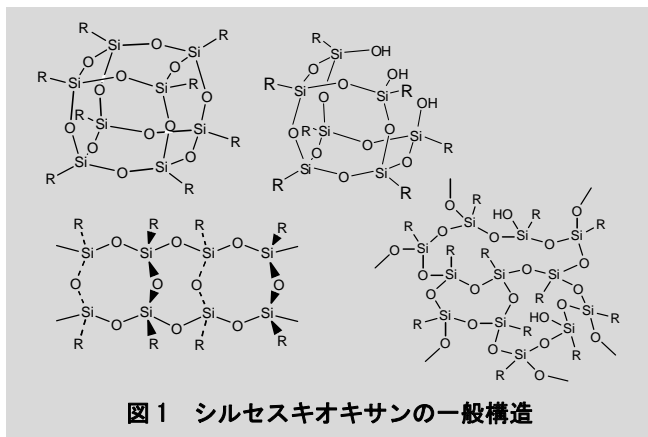


図1 シルセスキオキサンの一般構造

当社では、耐熱性や透明性等に優れた様々なSQ誘導体の開発を進めてきた³⁻⁷⁾。特にSi-H結合とC=C二重結合を同一の分子内に有するSQ誘導体、VH-SQ, St-H-SQ(図2)が特異的な耐熱性を有することを以前に報告した⁴⁾。しかしこの際に注目したのは、1,000°C以下での重量残存率及びヒドロシリル化の進行が主であり、その他の化学変化や熱分解後の生成物、更なる高温下での挙動については検討が及ばず、詳細な特徴や有用性を把握するには至らなかった。

このような経緯から着目したのが Polymer-Derived Ceramics (PDCs, ポリマー前駆体法) である。これは主骨格に無機のSi-X結合(X=C, N, O)、側鎖に有機基を持つハイブリッドポリマーを前駆体として、適切な条件下で高温処理することでセラミックを得るという手法である⁸⁻¹⁰⁾。

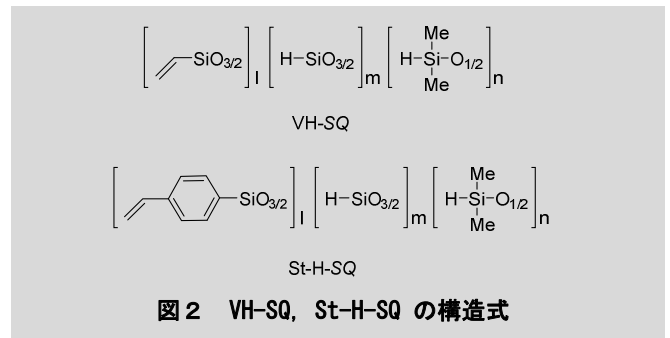


図2 VH-SQ, St-H-SQ の構造式

PDCsではケイ素系ハイブリッドポリマーを前駆体とするため、粉体を原料とする従来のセラミック製造法に比べて組成制御や形態付与に於いて有利である。加えて均一な多元系非晶質セラミックの創製を可能にする等の利点も持つことから、新たなセラミックの製造法として期待が高まっている⁸⁻¹⁰⁾。1970年代にYajimaらによって始まったポリカルボシランを前駆体とした非晶質炭化ケイ素ファイバーの合成^{11, 12)}は、その先駆的な研究例として世界的に知られている。

本手法に於いて前駆体となるポリマーに望まれる性質は、以下6点である⁸⁾。

- ① 原料が入手可能で安価
- ② 合成ルートが簡潔で高収率
- ③ 溶媒可溶又は熔融可能
- ④ 室温・空气中で安定に取扱い可能
- ⑤ 高いセラミック収率(下式)

$$\frac{[\text{熱分解生成物の質量}]}{[\text{ポリマーの質量}]} \times 100 (\%)$$

- ⑥ 熱分解で発生する物質が無害

VH-SQ, St-H-SQが示す性質はこれら要件の多くを満たすことからPDCsに於ける前駆体に適していると言え、その有用性や組成の違いに起因する熱的特性の差異に興味を持たれる。

以上の背景を基に本研究では、耐熱ポリマー材料として開発したVH-SQ, St-H-SQをセラミック前駆体として今一度見直し、熱的な特性について詳細に調査した。その結果明らかになった熱分解過程及びその生成物について報告する。

東亜合成株式会社 R&D総合センター 応用研究所
Applied Research Laboratory, General Center of R&D, Toagosei Co., Ltd.

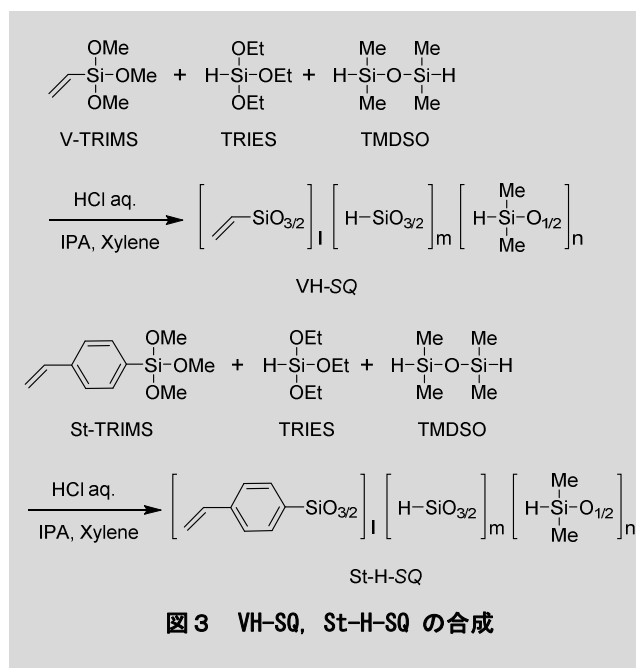
2 実験

2.1 試薬

共通の原料であるトリエトキシシラン (TRIES) は東亜合成製品を使用した。ビニルトリメトキシシラン (V-TRIMS)、*p*-スチリルトリメトキシシラン (St-TRIMS) は信越化学工業製品を用い、テトラメチルジシロキサン (TMDSO) は東京化成製品を用いた。イソプロピルアルコール (IPA)、キシレンは和光純薬工業製品を、塩酸 (HCl 36%aq.) はキシダ化学製品を使用した。

2.2 合成

既報^{3, 5)}の順に則り、VH-SQ については V-TRIMS, TRIES, TMDSO (モル比 1/3/1) を、St-H-SQ については St-TRIMS, TRIES, TMDSO (モル比 1/1/0.1) を酸触媒下で縮合した後、溶媒を留去することにより VH-SQ を無色のやや粘稠な液体、St-H-SQ を無色の固体として得た。合成スキームを図3に示す。



2.3 熱処理

2.3.1 熱分解

2.2項で得られた SQ について、400°C、600°C、800°C の3水準で熱分解を行った。合成した SQ を1g程度アルミナ製角灰皿に量り取り、φ42 mm、長さ1,000 mmの石英管内に設置して、管状炉を用いて200 ml/min. の窒素気流下で熱分解した。昇温速度は5~10°C/min. とし、目的の温度で1時間等温保持した後に室温まで放冷することで固体の熱分解生成物を得た。

2.3.2 高温処理

2.3.1で得られた800°C熱分解生成物を乳鉢・乳棒で擦り潰し、粉末を黒鉛製坩堝に入れ、更に黒鉛製の容器に並べた。これを高温焼成炉(富士電波工業社製 ハイマルチ)に設置し、1,400°C、1,600°C、1,800°Cの3水準での高温熱処理を行った。500°Cまではサンプル表面の吸着水除去のために真空状態で加熱し、それ以上の温度域では常圧のアルゴン雰囲気に置換した。昇温速度は10°C/min. とし、目的の温度で1時間等温保持した後に室温まで放冷することで熱処理物を得た。

2.4 機器分析

熱重量 (TG) 分析は TG/DTA 6300 (セイコー電子工業社製、現 日立ハイテクサイエンス社) を用い、窒素雰囲気下で行った。昇温速度は20°C/min. とし、上限温度は1,000°Cとした。

²⁹Si 固体 NMR スペクトルでの熱処理物の分析には JNM-ECA400 (日本電子社製) を用いた。試料回転速度は15 kHz とした。測定は CP MAS 又は DD MAS で行い、3-(トリメチルシリル) プロピオン酸ナトリウム (TSP) のシグナルを2 ppm とし、化学シフトの基準とした。

粉末 XRD 分析は、X'pert Pro α1 (Philips 社製) を使用した。

ラマン分光分析は NRS-3300 (日本分光社製) を使用し、励起光源には波長532 nmのグリーンレーザーを用いた。

元素分析は熱処理を行った各々のサンプルについて、炭素、窒素、酸素、水素に対して実施した。炭素の分析には CS 844 (LECO 社製) を用い、酸素・窒素・水素の分析には EMGA 930 (堀場製作所製) を用いた。ケイ素の含率は、以上の分析より得られた数値を全て足し合わせ、100より減ずることにより算出した。

3 結果と考察

3.1 1,000°C以下での熱分解

3.1.1 熱分解過程の追跡

2.2で合成した VH-SQ 及び St-H-SQ の TG 分析結果を図4に示す。

1,000°Cにおける重量残存率は81.4%(VH-SQ)、87.6%(St-H-SQ)となり、高いセラミック収率を示した。

尚、これらの数値は既報⁴⁾に比べて低い値となっているが、これは白金触媒下での加熱架橋工程を省略したためと推定される。合成時に残存した末端アルコキシ基の縮合が、既報では架橋工程中に完了した一方で本検討では TG 分析中に起きたものと考えられるため、本質的な熱分解挙動や生成物の化学構造へ影響を与えるものではないと判断した。

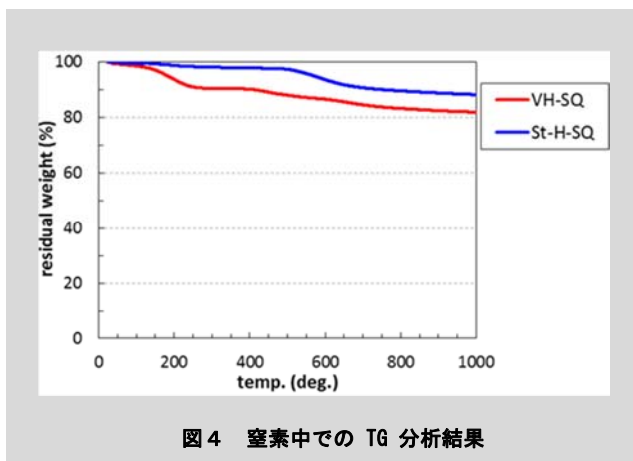


図4 窒素中での TG 分析結果

この結果を踏まえて更に詳細に熱分解機構を調べるため、段階的な熱処理サンプルを作製して分析を行った。2. 3. 1の手順に従って各 *SQ* を 400°C、600°C、800°C の 3水準で熱分解することで *VH-SQ* では無色、黄色、濃褐色の固体、*St-H-SQ* では無色、濃褐色、黒色の固体がそれぞれ得られた。各熱分解生成物に対し ^{29}Si NMR 分析を行った結果を図5、6に示す。尚、800°C焼成物のみ CP MAS 測定でシグナルが得られなかったため、DD MAS 測定の結果を記載した。

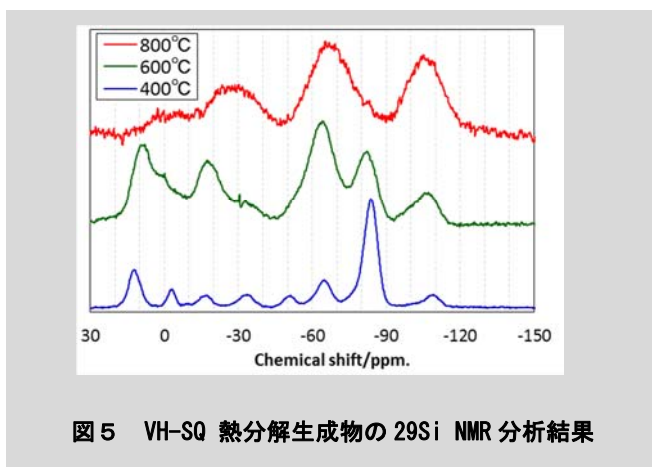


図5 *VH-SQ* 熱分解生成物の ^{29}Si NMR 分析結果

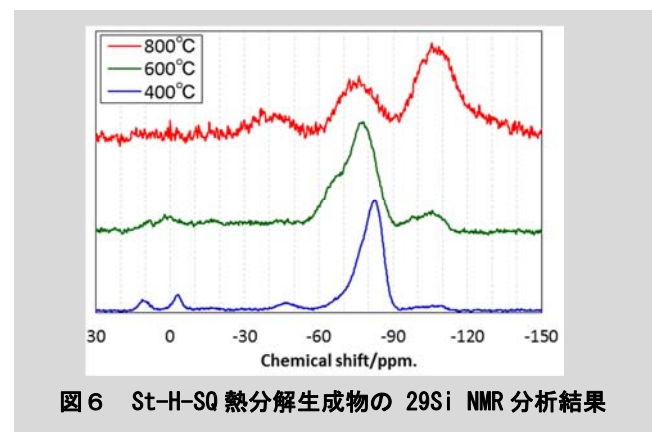


図6 *St-H-SQ* 熱分解生成物の ^{29}Si NMR 分析結果

不活性雰囲気中での熱分解にも関わらず、いずれの *SQ* に於いても温度に比例して -110 ppm 付近の Q構造 (SiO_4 構

造)に由来するシグナルの相対強度が高くなった。一方、400°C熱分解生成物の -4 ppm, -85 ppm 付近に検出された Si-H に由来するシグナルの相対強度は低下し、800°C熱分解後にはほぼ消失した。ヒドロシリル化反応の進行による Si-H 結合の消費が主要因と考えられる。

両者のケイ素原子周辺の結合状態は 600°C以下では異なることが上記スペクトルより示されたが、800°Cでの熱分解後には 3種のブロード且つ微弱なシグナルを含む似通ったスペクトルを示した。-30 ppm 周辺はケイ素が主に炭素に結合した構造、-110 ppm 周辺は前述の通り Q構造、-70 ppm 周辺は両者の中間的な構造に帰属されるシグナルと考えられる。800°C熱分解生成物は前駆体ポリマーや 400°C時点とは明らかに異なる構造に由来するスペクトルを示しており、従来想定されたヒドロシリル化反応による架橋⁶⁾に留まらない、様々な結合の組み換えや再配列の進行が明らかとなった。その結果、加熱によって各々異なる構造を経ながらも、800°Cに於けるケイ素原子周辺の結合種はほぼ同様となると類推された。但しこれら3種のシグナルの相対強度比は両者で異なっている。*St-H-SQ* は *VH-SQ* に比べて炭素含率が高いポリマー組成にも関わらず、800°C熱分解後のスペクトルでは -30 ppm や -70 ppm のシグナルの相対強度比が *VH-SQ* よりも低く、 Si-C 結合の占める比率が比較的低いことが伺える。

このことについて詳細に調べる為、800°C熱分解生成物について詳細な分析を進めた。

3. 1. 2 800°C熱分解生成物の分析

3. 1. 1で作製した 800°C熱分解生成物について、元素分析を行った。前駆体ポリマーの組成計算値と併せ、結果を表1に示す。

表1 800°C熱分解生成物の元素分析結果

	pyrolyzed temp.	Composition/wt.%					Empirical ratio
		Si	C	O	N	H	
VH	before	45.9	15.7	34.1	0	4.26	$\text{Si}_{1.0}\text{C}_{0.8}\text{O}_{1.3}\text{H}_{2.6}$
	800°C	57.4	12.8	28.9	0.05	0.94	$\text{Si}_{1.0}\text{C}_{0.5}\text{O}_{0.9}\text{H}_{0.5}$
St-H	before	27.8	45.2	23.0	0	4.06	$\text{Si}_{1.0}\text{C}_{3.8}\text{O}_{1.5}\text{H}_{4.1}$
	800°C	41.5	34.9	22.4	0.10	1.15	$\text{Si}_{1.0}\text{C}_{1.6}\text{O}_{0.7}\text{H}_{0.5}$

各 *SQ* について熱分解前後の元素比率を比べると、いずれもケイ素・炭素・酸素の比率が大きく変化していた。

VH-SQ では、800°Cでの熱分解によってケイ素に対する炭素、酸素の比率が低下したことが分かった。一方、*St-H-SQ* に於いても同様の傾向が見られたが、減少幅は *VH-SQ* に比べてより大きなものであった。また、いずれも水素は他の元素に比べて大きく減少した。有機基の揮発の他、ヒドロシリル化反応に関与しなかった Si-H 結合の切断の可能性も推定し得る。この水素含率の低下により、800°C熱分解生成物の

NMR 分析時に CP-MAS が使用できなかったと考えられる。

また、両 800°C 熱分解生成物の炭素含率を比較すると、St-H-SQ は VH-SQ に比べて高く、逆に酸素含率は VH-SQ がより高い値を示した。このことは ^{29}Si NMR 分析 (図 5, 6) に基づく St-H-SQ 熱分解生成物は VH-SQ 熱分解生成物に比べて Si-C 結合の割合が少ない、という類推と単純には合致しない。そこで、これらの物質の炭素の状態を調べる為にラマン分光分析を実施した。結果を図 7 に示す。

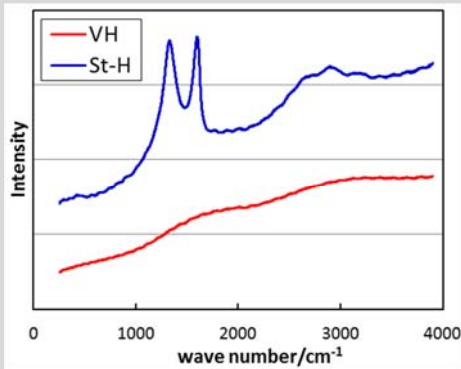


図 7 800°C 処理物のラマン分析結果

VH-SQ では特徴的なピークは見られなかった一方、St-H-SQ では遊離した炭素に起因する特徴的なピークが 1350, 1580 cm^{-1} に検出された。St-H-SQ では過剰に存在する炭素が系中で遊離し、偏在していることが示されたものである。炭素含率が高い組成にも関わらず ^{29}Si NMR で Si-C 結合の割合が小さいと見積もられた理由が、炭素成分の分離・偏在に因るものであったことが分かった。即ち St-H-SQ の 800°C 熱分解生成物は、遊離炭素から構成される相とケイ素・酸素を主とする相の少なくとも 2 種が混在する系となっており、系全体としての均一性という観点では VH-SQ 800°C 熱分解生成物とは明らかに異なる状態にあると言える。

更にこれらの物質中の結晶性成分の有無を調べる為、XRD 分析を行った。結果を図 8 にまとめる。

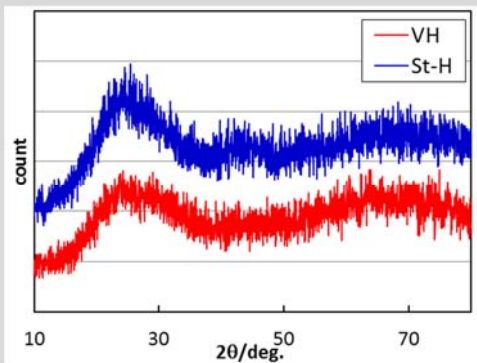


図 8 800°C 焼成物の XRD 分析結果

いずれも特徴的な回折パターンは観測されず、結晶性成分を含まない物質であることが明らかになった。元素分析の結果と併せ、非晶質の SiCO セラミック¹³⁻¹⁸⁾が形成されたとと言える。

以上の分析結果より、VH-SQ 及び St-H-SQ は 800°C 熱分解でいずれも非晶質の SiCO セラミックとなるが、その組成や炭素の偏在に起因する均一性に差異が現われることが分かった。前駆体とするポリマーの構成元素や主骨格は同じであっても、化学構造や組成の差異に因って異なる特徴を持つ熱分解生成物が得られると言える。

3.2 1,000°Cを超える温度域での熱分解

3.2.1 高温処理

1,000°Cを超える高温域での熱分解挙動を調べる為、それぞれの 800°C 熱分解生成物を出発原料とし、2.3.2の手順に従って 1,400°C、1,600°C、1,800°C の 3 水準での熱処理を行った。各熱処理後の回収率について、図 9 に示す。

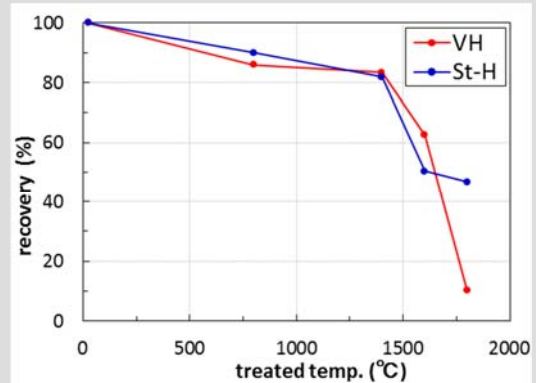


図 9 処理温度と回収率の関係

VH-SQ は 1,400°C 以上で重量の減少が始まり、特に 1,600°C 以上で顕著な重量減少が起こった結果、1,800°C 処理後の総収率は 10% となった。熱処理物の外観は 800°C 熱分解生成物の濃褐色に対し、1,400°C、1,600°C 処理では黒色の固体、1,800°C 処理後には僅かに緑がかった灰色の粉末が得られた (図 10)。即ち、1,600°C から 1,800°C の間で大幅な重量減少を伴う劇的な化学構造変化が進行したと類推される。



図 10 1,800°C 処理生成物の外観 (左: VH-SQ, 右: St-H-SQ)

St-H-SQ に於いても 1,400°C から 1,600°C の間で比較的大きな重量減少が観測されたが、VH-SQ と異なり、1,600°C 以上での重量減少は小さく、1,800°C 処理後の総収率は 47% と VH-SQ に比べ高い結果となった。また、生成物は全温度域で黒色を呈し、VH-SQ の 1,800°C 処理物同様な灰色の物質は得られなかった。

3.2.2 高温処理生成物の分析

3.2.1 で得た熱処理物について結晶性成分の有無を調べるため、XRD 分析を行った。得られた結果について VH-SQ は図 11、St-H-SQ は図 12 に示す。

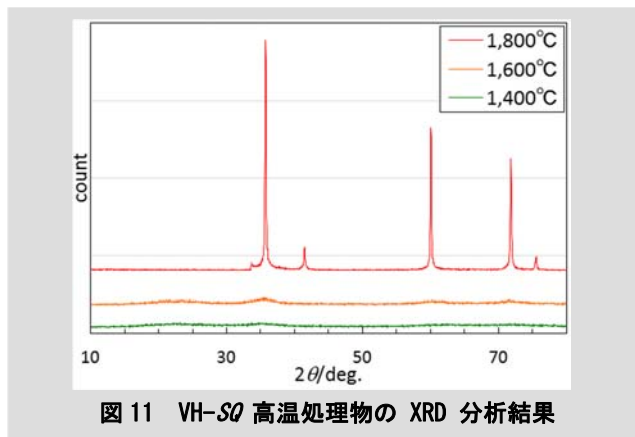


図 11 VH-SQ 高温処理物の XRD 分析結果

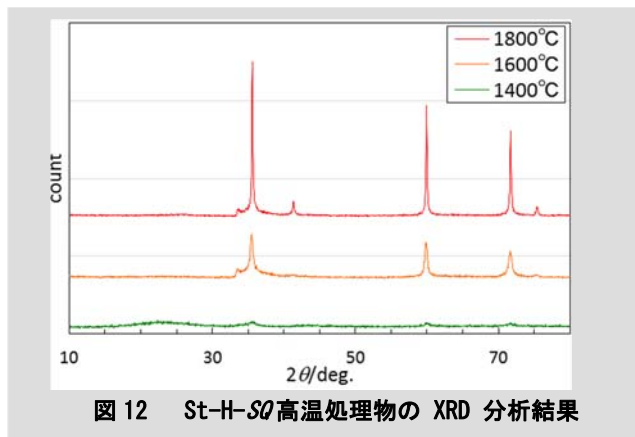
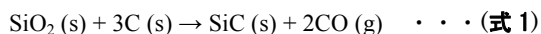


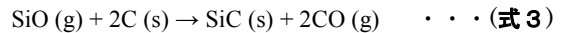
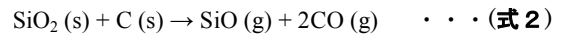
図 12 St-H-SQ 高温処理物の XRD 分析結果

VH-SQ のスペクトル (図 11) では 1,600°C 以下に特徴的な回折パターンは見られなかった一方、1,800°C 処理後には β-炭化ケイ素 (SiC) に帰属される明瞭な回折パターンが見られた。即ち VH-SQ は 1,600°C から 1,800°C の間の温度域で何らかの成分を多量に揮発させながら結晶化したと言える。

一般に非晶質 SiCO 系化合物は 1,500°C 程度の高温環境下で熱分解し、高純度 SiC 粉末の合成に利用されるシリカの熱炭素還元反応¹⁹⁾ (式 1) に類似した反応が起こることが知られている⁹⁾。



尚、この反応は式 2 及び式 3 に示すように段階的に進行すると考えられている。



VH-SQ 1,600°C 処理物の XRD で SiC に由来するピークが検出されなかった事実から、VH-SQ から得られた非晶質 SiCO の熱分解・結晶化を可能とする式 2 及び式 3 の反応は 1,600°C 以上の高温で進行していることが強く示唆される。

図 9 中、VH-SQ の 1,400°C から 1,600°C で観測された重量減少が比較的小規模であったこと、そして大幅な重量減少や結晶化は 1,600°C から 1,800°C で起こったことも、この推定を支持する。

一方 St-H-SQ では、重量減少及び結晶化が 1,400°C から 1,600°C で起こっており、且つ 1,600°C 処理物の XRD で SiC の生成が確認されているため、1,400°C から式 2 及び式 3 の反応が比較的効率よく進行したものと考えられる。前駆体ポリマーの構成元素が同一であってもその比率が異なることにより、熱分解で生成する非晶質 SiCO セラミックの結晶化挙動が大きく変わることが示された。

XRD とは異なる観点から高温下での化学構造変化を調べる為、同様のサンプルを用いてラマン分析を行った。VH-SQ の結果を図 13 に、St-H-SQ の結果を図 14 にそれぞれ示す。

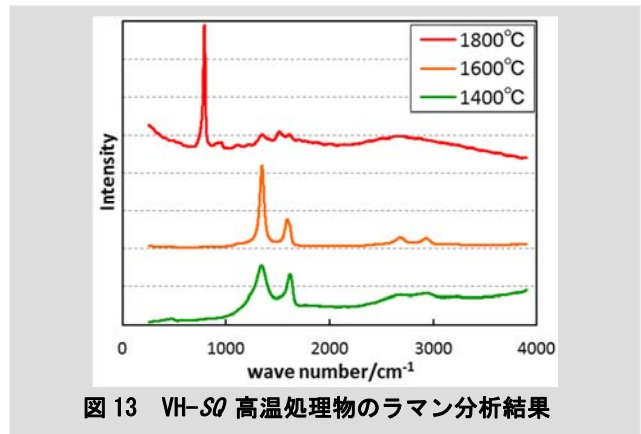


図 13 VH-SQ 高温処理物のラマン分析結果

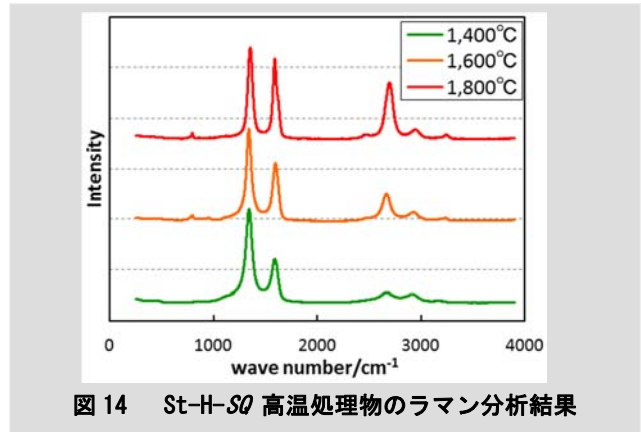


図 14 St-H-SQ 高温処理物のラマン分析結果

SiC に由来する 820 cm^{-1} のピークが VH-SQ の $1,800^\circ\text{C}$ 処理物では明瞭に、St-H-SQ の $1,600^\circ\text{C}$ 、 $1,800^\circ\text{C}$ 処理物ではやや微弱ではあるものの観測され、SiC の結晶化を示した XRD の結果を支持した。

VH-SQ では、 800°C 時点では見られなかった遊離炭素に由来するピークが $1,400^\circ\text{C}$ 以上で現われ、 $1,800^\circ\text{C}$ 処理後には再び消失した。 800°C では比較的均一であったものが $1,000^\circ\text{C}$ 超での処理により炭素成分の局在化が生じたこと、 $1,500^\circ\text{C}$ を超えても全ての炭素が消費されず依然として遊離炭素が残存したことが分かった。また、 $1,800^\circ\text{C}$ 処理後には遊離炭素のピークが見られないことから、系中の遊離炭素がこの温度域で結晶化や揮発成分の形成によって全て消費されることで、化学量論組成の SiC が生成したと考えられる。

一方で St-H-SQ の場合、結晶化の前後に問わず全温度域で遊離炭素のピークが明瞭に検出された。VH-SQ に比べて炭素含率が高い前駆体ポリマーの組成に起因したものと考えられ、特に $1,600^\circ\text{C}$ 、 $1,800^\circ\text{C}$ で観測されたピークは、熱炭素還元反応に寄与しなかった余剰炭素成分に由来すると推定される。

以上の重量の推移・XRD・ラマンの結果を照らし合わせることで、重量減少する温度域の違いは SiC の結晶化温度の違いと対応したものであったことが明らかになった。この差異は VH-SQ、St-H-SQ のポリマー組成比、特に炭素含率の違いに起因したものと考えられる。そこで、各温度域で起こった反応を詳細に調べる為、熱処理物の元素分析を行った。結果を表 2 に示す。比較の為、熱処理前の前駆体ポリマーの組成計算値、 800°C 熱分解生成物の組成についても併記した。

表 2 高温処理による組成の変化

	Treated temp./ $^\circ\text{C}$	Composition/wt.%				Empirical ratio
		Si	C	O	H	
VH	before	45.9	15.7	34.1	4.26	$\text{Si}_{1.0}\text{C}_{0.8}\text{O}_{1.3}\text{H}_{2.6}$
	800	57.4	12.8	28.9	0.94	$\text{Si}_{1.0}\text{C}_{0.5}\text{O}_{0.9}\text{H}_{0.5}$
	1400	55.4	15.1	29.5	0.08	$\text{Si}_{1.0}\text{C}_{0.6}\text{O}_{0.9}\text{H}_{0.0}$
	1600	54.0	15.1	30.6	0.03	$\text{Si}_{1.0}\text{C}_{0.6}\text{O}_{0.9}\text{H}_{0.0}$
	1800	69.8	29.7	0.24	0.02	$\text{Si}_{1.0}\text{C}_{1.0}\text{O}_{0.0}\text{H}_{0.0}$
St-H	before	27.8	45.2	23.0	4.06	$\text{Si}_{1.0}\text{C}_{3.8}\text{O}_{1.5}\text{H}_{4.1}$
	800	41.5	34.9	22.4	1.15	$\text{Si}_{1.0}\text{C}_{1.6}\text{O}_{0.7}\text{H}_{0.5}$
	1400	33.4	45.4	21.2	0.13	$\text{Si}_{1.0}\text{C}_{3.2}\text{O}_{1.1}\text{H}_{0.1}$
	1600	51.1	46.6	2.28	0.23	$\text{Si}_{1.0}\text{C}_{2.1}\text{O}_{0.1}\text{H}_{0.1}$
	1800	52.5	47.2	0.28	0.04	$\text{Si}_{1.0}\text{C}_{2.1}\text{O}_{0.0}\text{H}_{0.0}$

VH-SQ 中の酸素含率は $1,600^\circ\text{C}$ まで約 30 wt. % を保った一方で、 $1,800^\circ\text{C}$ 処理後には殆どの酸素成分が消失したことが明らかになった。XRD、ラマンで得られた結果と整合する結果と言える。 $1,400^\circ\text{C}$ から $1,600^\circ\text{C}$ の間では組成の変化が殆ど無いことから、式 2 の反応が殆ど進行していないと言える。一方で $1,600^\circ\text{C}$ から $1,800^\circ\text{C}$ の間では、収率の変化を踏

まえて計算すると酸素の消失と共にケイ素、炭素の絶対量も減少したことが明らかになった。即ち式 2 の SiO_2 の還元反応は進行したが、本質的に炭素量が少なかったことから式 3 の SiC 生成反応の進行が限られて SiO 、 CO ガスが系から放出された結果、式 1 の物質収支で示される熱炭素還元反応の寄与が非常に小さなものとなったと考えられる。

VH-SQ から生成した SiCO セラミックは $1,600^\circ\text{C}$ まで非晶質構造を保持していたことから、従来報告されている例^{20, 21)}に比べて高温まで結晶化を抑制し、組成を維持するものであることが示された。また $1,800^\circ\text{C}$ 処理後のケイ素と炭素はモル比で 1 対 1 となり、ラマン分析で遊離炭素が検出されなかった結果を支持した。炭素含率が低いポリマー組成に由来し、収率は低いものの、不純物遊離炭素量の低い高純度な SiC が得られることが分かった。

一方で St-H-SQ では $1,600^\circ\text{C}$ 処理時点で殆どの酸素成分が消失していた。この結果は $1,600^\circ\text{C}$ で SiC の結晶化が観測された XRD やラマン分析の結果とよく合致しており、従来報告されている SiCO セラミックと同様、式 1 で示される機構で熱分解することが確認された。収率を踏まえて算出した結晶化前後のケイ素量に殆ど差が無いことから、推定反応機構の妥当性が裏付けられる。VH-SQ とは異なり、 SiO 等の形でケイ素成分を消失していない一方、高い炭素含率に起因して $1,800^\circ\text{C}$ 処理後には SiC と等モル比程度の炭素が混在することが明らかになった。ラマン分析の結果と合致しているとともに、VH-SQ $1,800^\circ\text{C}$ 処理物と異なる黒色を呈した理由が炭素の混在に因るものであることが示された。

3. 2. 3 熱分解挙動の追跡

3. 2. 2 までの分析結果で明らかになった VH-SQ と St-H-SQ の熱分解、結晶化挙動の違いについてより詳細に調査する為、各熱処理物の ^{29}Si NMR 分析を行った。VH-SQ の結果を図 15 に、St-H-SQ に関する結果を図 16 にそれぞれ示す。

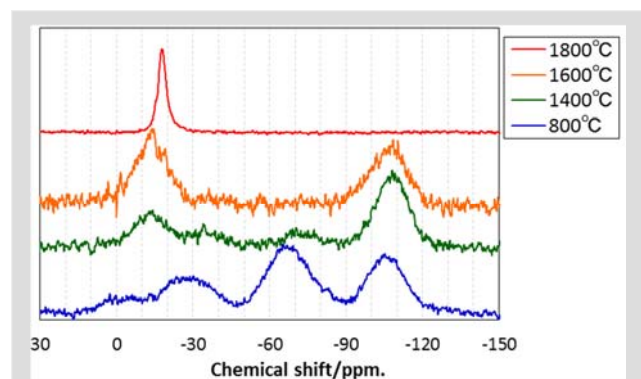


図 15 VH-SQ 高温処理物の ^{29}Si NMR 分析結果

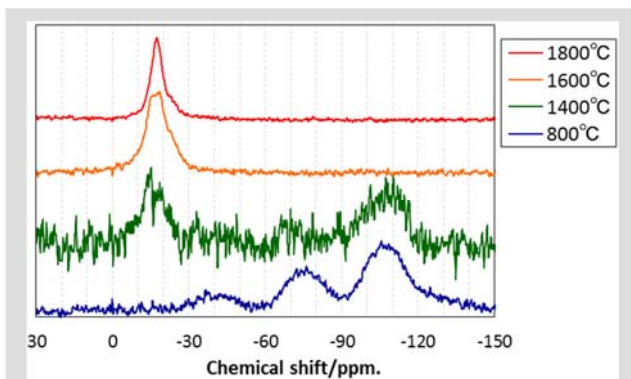


図 16 St-H-SQ 高温処理物の ^{29}Si NMR 分析結果

まず VH-SQ に着目すると、800°C時点で -30 ppm 及び -70 ppm 付近に観測されたシグナルの相対強度が、1,400°C処理後には低下し、-20 ppm, -110 ppm 付近のブロードなシグナルが主となった。800°C以上の加熱により結合の組み換えが一段と進行してD構造、T構造が減少し、炭素の遊離とともに SiO_4 ユニットで構成された非晶質シリカネットワークの形成が進行したことでQ構造の存在比が増したためと考えられる。更に、1,600°C処理後には -20 ppm のシグナルの相対強度が増し、次いで、1,800°C処理後には SiC に由来する -25 ppm 付近のシャープなシグナルのみが検出された。系中での結合の組み換えによりケイ素-炭素結合が増加し、最後には酸素成分の消失が起こって SiC が結晶化した様子が示された挙動であった。

一方で St-H-SQ の 1,400°C処理後のスペクトルは VH-SQ と同様に -20 ppm, -110 ppm 付近が主であったが、その強度比は同等であり、VH-SQ の 1,600°C処理後に近い結合状態の形成を示唆した。1,400°C処理物同士で比べれば、VH-SQ に比べてケイ素-炭素結合が占める比率が高いと考えられる。更に、1,600°C処理後には -110 ppm の Q構造の消失が認められるとともに、 SiC の生成に起因する -25 ppm のピークが主となった。XRD 等で見られた挙動とよく合致する結果であった。

両者のスペクトルを比較すると、1400°C処理物中のケイ素周辺の結合状態に大きな差異が見られる。VH-SQ では、比較的多くの Si-O 結合が残存していたことで、Si-C 結合の形成、それに続く SiC の結晶化が阻害されたと考えられる。

以上の各種分析で明らかになった熱分解機構の差異は、前駆体ポリマーの組成比、特に炭素分率に原因があると言える。更にこのことが SiC の収率や純度にも影響を与えたと考えられる。

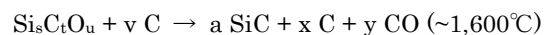
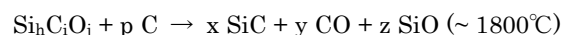
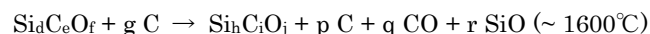
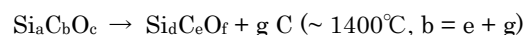
VH-SQ が低収率であった理由には、炭素不足の組成に起因して結晶化時にケイ素成分を SiO として排出したため、 SiC 形成に関わるケイ素成分が減少したことが挙げられる。一方で St-H-SQ のように炭素が過剰となれば、見かけ上の

収率は向上しても最終生成物に余剰の遊離炭素が残存することとなり、純度が犠牲となる。

この系を基に高純度を保ちつつ SiC の生成収率を改善するためには、VH-SQ に対して適切に炭素比率を増やすことが第一の施策として考えられる。別途、V-TRIMS/TRIES 比の調整により炭素量の増加を実際に試みた結果、純度をほぼ保ったまま、 SiC の生成収率に若干の向上が認められた。酸素量も含めた更なる組成の最適化により、高純度・高収率な SiC 前駆体ポリマーへの発展が期待できる。

4 結論

超耐熱性材料として開発した VH-SQ, St-H-SQ の熱分解挙動を詳細に調べ、1,800°Cまでの高温下でのセラミックへの変換過程を明らかにした。本検討に基づいた両者の推定反応機構について下式に示す。



以上をまとめると、VH-SQ は炭素不足且つ酸素過剰の組成に起因して遊離炭素を含まない高純度な SiC を低収率で生成したのに対し、St-H-SQ は炭素過剰な組成に起因して、遊離炭素が混在した SiC を比較的高収率で与えたこととなる。前駆体ポリマーの組成が熱分解機構に影響を及ぼし、最終生成物の純度や収率が大きく異なる結果となった。

このことは、有機化学的な分子設計アプローチにより、高温下で起こる反応を制御でき、 SiC を更に高収率で得ることも可能であるとの示唆を含む。また、前駆体ポリマーの原料はいずれも蒸留精製可能であることから、本法では原理的に不純物の少ない非常に高純度なセラミックを得られると考えられる。加えて液状又は溶媒可溶性なケイ素系ハイブリッドポリマーを使用するため、ケイ素系セラミック成形体製造時のバインダー²²⁾やセラミック部材の接合等への応用も考えられ、セラミックの成形を大きく発展させる可能性も秘めた技術とも言える。これらの点については、現在、鋭意検討を進めているところである。

本稿で報告した SQ 系に限らず、ケイ素系ハイブリッドポリマーを従来の「ポリマー材料」ではなく「セラミック前駆体」として今一度見直すことは、新たな応用展開をもたらし得る。更にはセラミック粉末の代替製造法に留まらない、新

たな機能・特徴を持つセラミック材料創出に繋がるものと確信している。

5 謝 辞

本研究は名古屋工業大学大学院 生命・応用化学専攻 ケミカルプロセス研究室との共同研究により遂行したものである。実験機器の使用を許可頂き、多大な御指導を頂いた岩本雄二教授、各種実験操作を御指導頂いた本多沢雄助教、大幸裕介助教、及び所属学生諸氏に深く感謝致します。

引用文献

- 1) 伊藤真樹 編, “シルセスキオキサン材料の化学と応用展開”, シーエムシー出版 (2007).
- 2) 中條善樹 編, “有機-無機ナノハイブリッド材料の展開”, シーエムシー出版 (2009).
- 3) 鈴木浩, 東亜合成研究年報, **3**, 27 (2000).
- 4) 田内久仁和, 鈴木浩, 東亜合成研究年報, **7**, 22 (2004).
- 5) 田島誠太郎, 東亜合成研究年報, **7**, 37 (2004).
- 6) 北村昭憲, 鈴木浩, 東亜合成研究年報, **11**, 40 (2008).
- 7) 古田尚正, 北村昭憲, 東亜合成研究年報, **14**, 16 (2011).
- 8) C.K. Narula, “Ceramic Precursor Technology and Its Applications”, Marcel Dekker, New York (1995).
- 9) E. Kroke, Y-L. Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel, and R. Riedel, *Mater. Sci. Eng. R Reports*, **26**, 97 (2000).
- 10) P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, and G. D. Sorarù, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 1805 (2010).
- 11) S. Yajima, J. Hayashi, and M. Omori, *Chem. Lett.*, **1975**, 931.
- 12) S. Yajima, T. Shishido, and H. Koyano, *Nature*, **264**, 237 (1976).
- 13) Y. D. Blum, D. B. MacQueen, and H.-J. Kleebe, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 143 (2005).
- 14) H.-J. Kleebe and Y. D. Blum, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 1037 (2008).
- 15) F. I. Hurwitz, L. Hyatt, J. Gorecki, and L. D'Amore, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **8**, 732 (1987).
- 16) C. M. Brewer, D. R. Bujalski, V. E. Parent, K. Su, and G. A. Zank, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **14**, 49 (1999).
- 17) F. Babonneau, K. Thorne, and J. D. Mackenzie, *Chem. Mater.*, **1**, 554 (1989).
- 18) M. Narisawa, *Materials*, **3**, 3518 (2010).
- 19) V. D. Krstic, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 170 (1992).
- 20) G. T. Burns, R. B. Taylor, Y. Xu, A. Zangvil, and G. A. Zank, *Chem. Mater.*, **4**, 1313 (1992).
- 21) F. I. Hurwitz, P. Heimann, and S. C. Farmer, *J. Mater. Sci.*, **28**, 6622 (1993).
- 22) Y. Sawai, Y. Iwamoto, S. Okuzaki, Y. Yasutomi, K. Kikuta, and S. Hirano, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 2121 (1999).