

窒化反応を利用した酸窒化ケイ素系ガラスの作製

物質・材料研究機構 電子セラミックスグループ

瀬川 浩代

Synthesis of silicon oxynitride glasses by nitridation

Hiroyo SEGAWA

Electroceramics group, National Institute for Materials Science

【はじめに】

酸窒化物ガラスは機械特性、化学的耐久性などが優れたガラスとして知られている。しかしながら、酸窒化ケイ素ガラスの原料となる窒化ケイ素は 1500℃程度で熱分解してしまうことから、熔融法で酸窒化ケイ素ガラスを作製することは難しい。ゾル-ゲル法で作製することも試みられてきたが、大量の窒素を導入することが難しいことなどから酸窒化ケイ素系ガラスについての研究は世界的にも近年あまり行われていない。このような状況の下、酸窒化物ガラスの作製に興味を持ち、スウェーデンでの在外研究を経て [1]、ここ数年の間にアンモニアガス雰囲気中での酸化物の窒化反応を用いることで酸窒化物ガラスを作製するという研究を進めてき

た [2-4]。

一つは、酸窒化ケイ素ガラスの研究であり、窒素導入によりシリカガラスを凌駕するような機械特性および耐熱性を有する材料の作製を目指している。もう一つは、これまで著者が研究対象に用いてきた SiAlON 蛍光体から発想を得た SiAlON 系ガラス蛍光体である。SiAlON 蛍光体は希土類イオンが添加された酸窒化物セラミックス蛍光体であり、高い耐熱性を有する材料として利用されている。発光中心イオンには f-d 遷移発光の Eu^{2+} が用いられることが多く、 Eu^{2+} 周囲の配位環境によって発光波長が変化することで様々な発光色を示すことが知られている [5]。しかしながら、酸窒化物発光ガラスについてはこれまでほとんど研究されておらず、透明なガラス材料で様々な発光色を有する発光材料を作製することができれば、ヘッドアップディスプレイなど耐久性が必要な場面へ応用が可能となる。本稿ではこれらの二種類の酸窒化ケイ素系ガラス材料に関する研究を紹介する。

〒 305-0044

つくば市並木 1-1

TEL 029-860-4601

FAX 029-854-9060

E-mail : SEGAWA.Hiroyo@nims.go.jp

【酸化ケイ素ガラス [2, 4]】

ガラスの中で最も高い耐熱性と紫外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。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おり、高い耐熱性を持つ酸化ケイ素ガラスが注目されている。しかしながら、シリカガラスの酸素の一部を窒素に置き換えた酸化ケイ素($\text{a-Si}(\text{O}, \text{N})_x$)ガラスは原料となる酸化珪素は融点を持たず 1800℃以上で分解するため、熔融による作製が困難である。本研究では窒素含有量増加の報告のあるエアロゲルおよびメチル基含有ゲルを組み合わせたメチル基含有シリカエアロゲルを窒化することで窒素濃度の高いバルク状の $\text{a-Si}(\text{O}, \text{N})_x$ ガラス合成を試みた。

原料に Methyltrimethoxysilane: Tetramethyl orthosilicate = 0.5: 0.5 (モル比) を用い、加水分解縮重合により、ゲルを作製した。作製したゲルを 80℃, 20 MPa の CO_2 超臨界乾燥によって CH_3 基含有シリカエアロゲルとした。得られたエアロゲルを NH_3 (300 mL/min) 中 750–1400℃ で 12 時間加熱し、窒化した。

窒化後に得られたサンプルは透明にはならなかったもののバルク形状は保っていた。図 1 に各窒化温度で得られたサンプルの窒素含有量と

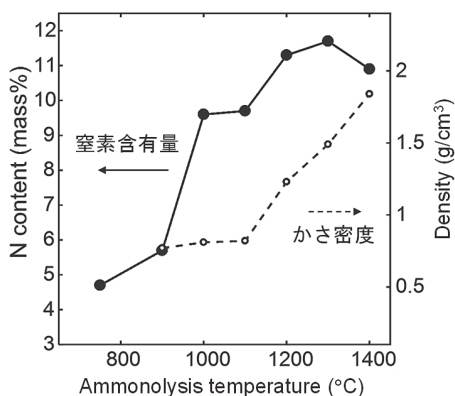


図 1 窒化温度と窒素濃度、かさ密度の関係

かさ密度を示す。窒素含有量は窒化温度 1000℃ で大きく向上し、1200℃ 以上ではほぼ一定となり、最大で 11.7 mass% に到達した。かさ密度は 1200℃ 以上で上昇傾向が見られ、1400℃ で 1.8 g/cm^3 となった。化学結合状態を評価するため FT-IR 測定を行ったところ、窒化前のエアロゲルでは Si-C 振動に対応するピークが観測され、750℃ 以上の窒化後では消失した。一方で、窒化後のサンプルでは Si-N 結合に対応する新たなピークが現れた。1000℃ 以上の窒化では温度の上昇とともにピーク強度が急激に増加し、1200℃ 以上ではほぼ一定となった。この変化は、図 1 に示した窒化温度に対する窒素濃度の変化と類似している。このことは窒化によって導入した窒素が Si-N 結合を形成したことを示唆している。

DTA を用いてガラス転移温度 (T_g) を評価した。各温度での窒化したサンプルの DTA 曲線を図 2 に示す。 T_g は窒化温度の上昇とともに、シリカガラスの T_g (約 1200℃) より 200℃ 以上も高温側へシフトした。1300℃ と 1400℃ の窒化では T_g はほとんど変化しておらず、 T_g の窒化温度に対する変化は窒素含有量の変化と類似している。このことから T_g の上昇は窒化に起因するものと考えられる。

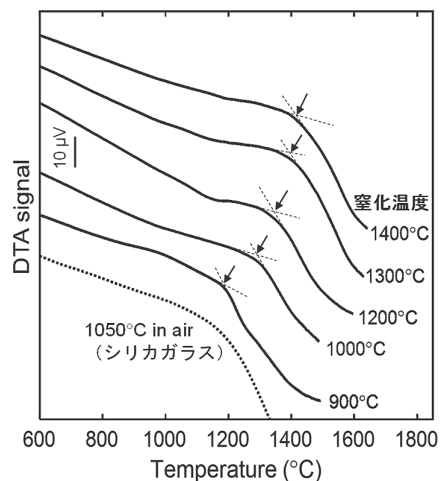


図 2 窒化温度の異なる酸化ケイ素ガラスの DTA 曲線

一方、これらのサンプルでは十分な緻密化が行われておらず、透明体とはならなかった。緻密化のため、粉碎後に N_2 雰囲気、80 MPa、1600 °C の条件で放電プラズマ焼結 (SPS) を行った。窒素を 11.3 mass% 含む、厚さ 0.4 mm の透明なガラスとなることが確認された。このガラスの密度は 2.27 g/cm^3 であり、シリカガラスの密度 (2.2 g/cm^3) と比較して高い密度を示した。

透明な酸化ケイ素ガラス作製のため、市販のアモルファスシリカ粉末 (Aerosil 300, 日本アエロジル) を窒化し、得られた窒素を 13.7 mass% 含む酸化ケイ素粉末を用いてガラス体の作製を試みた。 N_2 雰囲気、80 MPa、1400 °C で SPS 法を行ったところ不透明であったものの、焼結温度の上昇に伴って緻密化が進行し、1600 °C では透明で緻密な酸化ケイ素ガラスが得られた。このガラスは 13.6 mass% の窒素を含有し、かさ密度は 2.7 g/cm^3 まで上昇した。得られたガラスの物性を評価したところ、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、シリカガラスの約 1.5 ~ 2 倍の高い値を示した。熱伝導率についても同様に向上が見られ、 2.68 W/(m K) となり、シリカガラスの約 2 倍となった。以上より、酸化ケイ素ガラスの窒素の導入量の向上などの課題は残るが、窒素を導入することによって機械特性、熱伝導特性がシリカガラスの約 2 倍程度優れたガラスの作製が可能であることが明らかになった。

[Eu ドープ Si-Al-O-N ガラス [3,4]]

酸化物発光ガラスは、これまで窒化ケイ素を窒素原料とし、発光イオンとして酸化ユロピウムを混合したガラスバッチを窒素雰囲気中で溶融する方法によって作製されてきた [6]。これらの検討では Eu 濃度の変化によって発光波長が長波長側にシフトすることが報告されている。しかしながら、窒化ケイ素は高温で分解してしまうため安定な融液の作製が難しいことに加え、還元雰囲気によりケイ素粒子やケイ素化

物粒子がガラス中に析出してしまうため、透明なガラスの作製が困難であることが知られている。ゾル-ゲル法を用いて作製したゲルをアンモニア雰囲気中で焼成することにより酸化物ガラスが低温で作製できることを利用して、発光性の酸化物ガラスの作製を試みた。本研究ではゾル-ゲル法を用いて Eu イオンを含有する $SiO_2-Al_2O_3$ 系ゲルを作製し、アンモニア雰囲気中で焼成することにより Eu ドープ Si-Al-O-N ガラスの作製を行った。得られたガラスの発光特性を調査し、ガラス中の Al 添加量や窒素含有量といった組成の違いが Eu の発光特性にどのような影響を及ぼすかについての検討を行った。

テトラエトキシシラン (TEOS)、アルミニウム -sec- ブトキシド ($Al(OC_4H_9)_3$)、硝酸ユロピウム六水和物を原料とし、 $Si:Al:Eu = (100 - x):x:y$ ($x=0, 0.5, 1, 5, 10, y=0.5, 5$) となるようにゾルを調製した。ゾル-ゲル反応後に得られたゾルを恒温乾燥機で 12 日間大気乾燥しキセロゲルを得た。 $(x, y) = (1, 0.5), (10, 5)$ の試料は 50 °C でゲル化させた後、 CO_2 を用いた超臨界乾燥によってエアロゲルを得た。それぞれのゲルは、 NH_3 雰囲気中 (300 mL/min) で 12 時間窒化を行った。キセロゲルは窒化温度を 1000 °C で固定し Al 濃度の異なる試料を作製

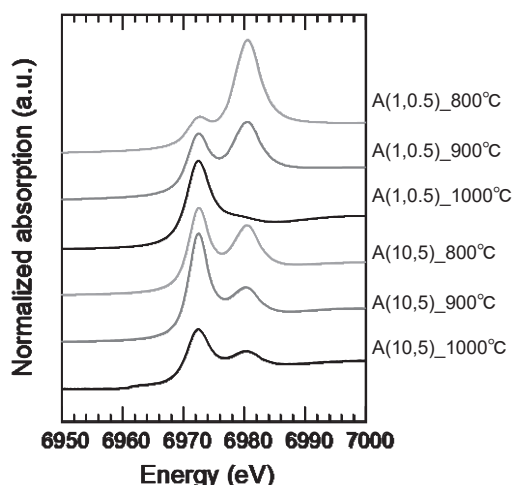


図3 異なる温度で窒化した A(x, y) サンプルの Eu L_{III} 吸収端 XANES スペクトル

し、エアロゲルは窒化温度を 800, 900, 1000℃ とし窒素含有量の異なる試料を作製した。なお、得られた作製したサンプルに関してキセロゲルから作製したものを X (x, y), エアロゲルから作製したものを A (x, y) とし、出発原料の濃度を用いて以下では記載する。

得られたサンプルは、アンモニア焼成前にはバルク形状を保っていたが、焼成後には細かく粉碎された。また、X (x, y) の窒素濃度は 3 at% 以下と少なかった。一方で A (x, y) は焼成温度の上昇に伴って窒素含有量が増加し、最大で 20 at% 程度の窒素を含有できた。XANES 測定によりサンプル中の Eu イオンの価数を評価したところ、X (x, 0.5) では、 $x=0$ および 0.5 で 2 価と 3 価の Eu イオンが混在していたが、 $x=1$ 以上ですべての Eu イオンが 2 価となっていることが確認された。A (1, 0.5) および A (10, 5) の XANES スペクトルを図 3 に示す。エアロゲルから作製したサンプルでは Eu^{3+} イオンに帰属される高エネルギー側のピークが確認されており、キセロゲルから作製したサンプルに比べて Eu イオンの還元が進んでいないことがわかる。 Eu^{3+} のピークは焼成温度の上昇に伴って小さくなっており、サンプル中の窒素の導入量の増加に伴って Eu の還元も進むものと考えられる。同温度で焼成した A (1, 0.5) と A (10, 5) を比較すると A (1, 0.5) の方が Eu^{3+} の割合が多くなっており、Al 濃度の違いが Eu イオンの還元に影響することを示唆している。

キセロゲルから得られたサンプルの発光スペクトルを図 4 に示す。X (10, 5) のサンプルは窒化後に紫外線を露光したところ、内部と外部で異なる発光色が確認されたため、内側と外側に分けて発光スペクトルの測定を行った。すべてのサンプルから Eu^{2+} イオンに起因するブロードな発光が確認された。X (x, 0.5) のサンプルにおいては Al 濃度 x が増加するにつれて発光強度が増加し、発光波長の短波長シフトが観測された。ガラス中の Al 導入量が増え、Eu の電子雲膨張効果が低下し 5d 軌道の重心

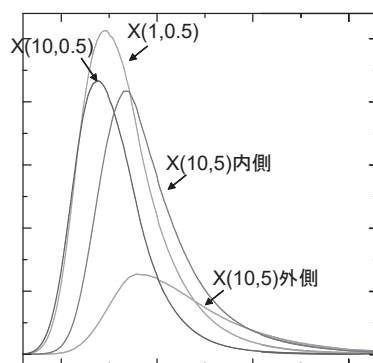


図 4 キセロゲルから作製したサンプルの発光スペクトル (288nm 励起)

移動が起こったことおよびガラスネットワーク内の空間が広がり、 Eu^{2+} イオン周囲の結晶場が弱くなった影響で発光波長が短波長シフトしたのと考えられる。また、これらのサンプルの励起波長 300 nm における内部量子効率¹⁾は、 $x=0.5$ では 47 % であったが $x=1-10$ の試料では約 80 % となり高効率な酸窒化物ガラスとなることが確認された。一方、X (10, 5) のサンプルでは、発光波長が長波長シフトしており、特に外側では目視で黄色発光が確認された。Eu イオンの増加に伴って電子雲膨張効果により重心移動が起こり、発光波長が長波長シフトしたと考えられる。発光強度は外側が低くなっており、量子効率は内側で 80 % を超えるのに対し、外側では 38 % と低下した。サンプル自身の吸収が長波長側にシフトしていることも確認されており、サンプルの吸収により量子効率の低下および発光強度の低下が起こったものと考えられる。

図 5 には A (x, y) サンプルの発光スペクトルを示した。図 3 に示すようにこれらのサンプルでは Eu^{3+} が多く確認されているが、X (x, y) サンプルと同様に Eu^{2+} に起因する発光のみが観測された。発光強度は Al の濃度の高いサンプルの方が高くなっており、図 3 より Eu^{3+} の割合が多いために発光強度が高くなったことを表している。これらのサンプルではあまり大きなピーク波長のシフトは確認されなかったもの、

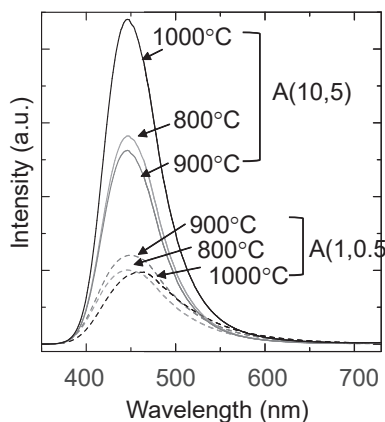


図5 エアロゲルから作製したサンプルの発光スペクトル

A (1,0.5) では焼成温度の上昇とともにわずかに長波長シフトが確認された。

これらより酸窒化物蛍光ガラスにおいて窒素の導入および Eu 濃度の増加によって長波長発光が可能であることが示唆された。また、内部量子効率 は 50 % を超えることが確認されており、特に、X (x, 0.5) のサンプルでは 80% を超えることが明らかになった。高い発光効率を示す酸窒化物発光ガラスの作製に成功したといえる。

【謝辞】本研究は東京理科大学連携教員として物質・材料研究機構で受け入れた大沢祐太君、渡邊俊祐君が中心となって進めてくれた成果である。XANES 測定は KEK において課題番号 2020G105 により行った。また、本研究の一部は文部科学省元素戦略プロジェクト〈研究拠点形成型〉電子材料領域：東工大元素戦略拠点 (JPMXP0112101001) の支援を受けて行われた。

【参考文献】

- [1] N.A. Wójcik, et al., J. Non-Cryst. Solids 522 (2019) 119585.
- [2] Y. Osawa, et al., J. Am. Ceram. Soc. 104 (2021) 4420-4432.
- [3] S. Watanabe, et al., J. Non-Cryst. Solids 573 (2021).
- [4] H. Segawa, et al., J. Sol-Gel Sci. Technol. Technology 104 (2022) 503-511.
- [5] 解榮軍, 広崎尚登, 佐久間健, 応用物理 74 (2005) 1450-1452.
- [6] H.T. Hintzen, et al., J. Mater. Sci. 39 (2004) 2237-2238.