

2006	学位記	文科省報告
	4298	① 乙 2268

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

Preparation of nitrides and nitride-based composites *via*
organic-to-inorganic conversion

有機 - 無機変換プロセスを用いた
窒化物及び窒化物コンポジットの作製

申請者

森

勇介

Yusuke

Mori

応用化学専攻・無機材料化学研究

2006年04月



収率の結果から、ポリ（エチルイミノアラン）の熱分解生成物と比較して、熱分解中における Al 含有物の揮発が抑制されていたことから、上記に示した熱分解中の反応は Al 揮発抑制にも大きく寄与していると推定される。以上より、可溶性かつ高セラミック収率を示す AlN 前駆体の合成において、前駆体構造中に C=C 結合を導入することは非常に有用であることが示される。

第三章では、C=C 結合の付加反応の一つであるヒドロシリル化反応を用い、ポリ（アリルイミノアラン-co-エチルイミノアラン）と Si_3N_4 前駆体テトラシクロシラザン $\{[\text{Me}(\text{H})\text{SiNH}]_4\}$ から Al-Si-N-C 前駆体の合成を試み、熱分解生成物のキャラクタリゼーション及び熱分解過程の詳細な検討を行なった。合成した前駆体のセラミック収率 (83.1 mass%) は出発物質の両前駆体より高く、更に熱分解中における Al 及び Si 含有物の揮発は、従来合成されてきた Al-Si-N-C 前駆体 $\{(\text{HAlNEt})_n/[\text{Me}(\text{H})\text{SiNH}]_m\}$ と比較して、大幅に抑制されていた。これらの要因として、熱分解中における架橋反応（脱水素反応、ヒドロシリル化反応、C=C 結合の重合反応）が挙げられ、特に、ヒドロシリル化反応により、低温段階において比較的熱的に安定な Si-C 結合を形成したことが大きく寄与しているものと考えられる。以上より、ポリ（アリルイミノアラン-co-エチルイミノアラン）は可溶性かつ高セラミック収率を示す AlN 前駆体としてのみならず、セラミックコンポジット前駆体を合成する際のビルディングブロックとしても非常に有用であることが示される。

第四章では、容易に高収率で Al-Si-N-C セラミックコンポジットを得るために、AlN 前駆体ポリ（エチルイミノアラン）と可溶性かつ高セラミック収率を示す Si_3N_4 前駆体ペルヒドロポリシラザン $[(-\text{H}_2\text{SiNH}-)]_n$ のブレンドポリマーをコンポジット前駆体として用いた。合成した前駆体においては Al-N-Si 架橋構造が存在しなかったのにもかかわらず、そのセラミック収率は出発物質の両前駆体より向上した。その要因としては、熱分解中において、脱水素反応だけでなくラジカル反応も進行しており、ラジカル反応によって新たに Si-C 結合を形成したことが考えられる。また、 1600°C における熱分解生成物は主に結晶性 AlN、 2H-SiC 、 $\beta\text{-SiC}$ で構成されていた。以上より、ポリ（エチルイミノアラン）とペルヒドロポリシラザンのブレンド前駆体から、容易に Al-Si-N-C セラミックコンポジットを高収率で合成できることが示される。

第五章では、AlN 及び BN 前駆体が脱 LiCl 反応によって合成されている点に着目し、 LiMH_4 ($\text{M}=\text{Al}, \text{B}$) 及びアルキルアミン塩酸塩 ($\text{RNH}_2 \cdot \text{HCl}$) を用い、ワンポット合成により可溶性かつ高セラミック収率を示す Al-B-N 前駆体の合成を試みた。また、その熱分解によって均質に分散した Al-B-N セラミックコンポジットの作製を行なった。合成した前駆体は Al-N、B-N、Al-H、B-H 結合及び $\text{Al}-(\mu\text{-H})_2\text{-B}$ 、 $\text{Al}-(\mu\text{-H})_2\text{-Al}$ 結合を有し、 $\text{R}=\text{Me}$ の場合が最もセラミック収率が高かった。また、熱分解生成物において B/Al 比が大幅に減少しており、その要因として、メチルボ

ラジンの揮発 (150°C ~ 350°C) が考えられる。更に、1600°C 熱分解生成物は、固体 NMR、XRD、組成分析及び TEM より、AlN 結晶粒子が Al-B-N-C-O アモルファスマトリックス中に均質に分散している構造を有し、その結晶粒径は約 14nm であることがわかった。以上より、 LiMH_4 (M=Al, B) 及びメチルアミン塩酸塩 ($\text{MeNH}_2 \cdot \text{HCl}$) を用い、ワンポットで合成された Al-B-N 前駆体は、高収率で均質なセラミックコンポジットが得られる非常に効果的な前駆体であることが示される。

第六章では、ステンレス鋼の耐酸化性を向上させる膜材料の開発を目指し、ペルヒドロポリシラザンをリン化合物 (亜リン酸ジメチル、 $\text{H}(\text{O})\text{P}(\text{OMe})_2$) で化学修飾 (ピリジン存在下) することにより可溶性 Si-P-N-O 前駆体を合成し、その熱分解の検討を試みた。亜リン酸ジメチルの P-H 結合とペルヒドロポリシラザンの Si-H 結合が反応し、合成した前駆体は Si-O-P 結合を有していた。その反応機構は、亜リン酸ジメチルとピリジンとが錯体を形成し、その錯体の酸素に存在するローンペアーが Si 原子に攻撃することで、Si-O-P 結合を形成したものと推定される。また、前駆体のセラミック収率 (88.7mass%) は、ペルヒドロポリシラザンのそれよりも高く、その要因としては、OMe 基が関わる架橋反応が熱分解中に進行しているものと推定される。また、ステンレス基板上にスピニングにより膜作製を行い、1000°C で熱分解したところ、本前駆体から作製した膜はペルヒドロポリシラザンから作製した膜よりクラックが非常に少なかった。以上より、リン化合物で化学修飾されたポリシラザンは耐熱膜材料の前駆体として有用であることが示される。

第七章では、前駆体を用いた応用展開を目指し、AlN 前駆体であるポリ (エチルイミノアラン) の AlN 焼結体作製の助剤又はバインダーとしての効果を評価した。市販の AlN 粉末とポリ (エチルイミノアラン) を湿式混合し、CIP 成型後、常圧にて AlN 焼結体の作製を試みた。AlN : 前駆体 = 98 : 4 の割合で混合した粉末を用いて作製したサンプルの相対密度は、AlN 粉末のみを用いて作製したサンプルの相対密度 (82.3%) と比較して若干増加した (90.5%)。また、前駆体を用いたサンプルの SEM 像において、AlN 粒子間にネック形成が観察された。ネック形成の要因として、前駆体の熱分解により粒界 (またはポア) に AlN が生成し、この新しく形成された AlN 粒子と元々の AlN 粒子が反応したことが考えられる。また、前駆体の熱分解により生成したフリーカーボンと AlN 粒子表面の酸化物層が反応し (炭素還元窒化反応)、AlN ネットが形成した可能性も考えられる。従ってこのネック形成により、若干密度が増加したと推定される。以上より、ポリ (エチルイミノアラン) は、焼結体作製の際の助剤またはバインダーとしての可能性を有している前駆体であることが示される。

第八章では第二章から第七章まで得られた研究結果を総括し、本論文の結論をまとめるとともに、「有機 - 無機変換プロセス」を用いた研究の今後の展望について議論した。

研究業績

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
○ 論文	One-pot synthesis of Al-B-N soluble precursors and their pyrolysis <i>Bulletin of the Chemical Society of Japan</i> , submitted. <u>Yusuke Mori</u> , and Yoshiyuki Sugahara
○ 論文	Preparation and pyrolysis of poly(allyl iminoalane-co-ethyl iminoalane)s [HAlN(allyl)] _m [HAlNEt] _n as novel AlN precursors <i>Journal of Organometallic Chemistry</i> , submitted. <u>Yusuke Mori</u> , Yasuhiro Kumakura, and Yoshiyuki Sugahara
○ 論文	Preparation of Si-Al-N-C ceramic composites by pyrolysis of blended precursors <i>Journal of the Ceramics Society of Japan</i> , in press. <u>Yusuke Mori</u> , Takeshi Ueda, Satoshi Kitaoka, and Yoshiyuki Sugahara
○ 論文	Pyrolytic conversion of an Al-Si-N-C precursor prepared <i>via</i> hydrosilylation between [Me(H)SiNH] ₄ and [HAlN(allyl)] _m [HAlN(ethyl)] _n <i>Applied Organometallic Chemistry</i> , in press. <u>Yusuke Mori</u> , and Yoshiyuki Sugahara
○ 論文	Preparation and pyrolysis of polyphosphosilazane <i>Transactions of the Materials Research Society of Japan</i> , 28 [2], 305 (2003). <u>Yusuke Mori</u> , Ryoji Toyoda, Satoshi Kitaoka, and Yoshiyuki Sugahara
○ 総説	Pyrolytic organic-to-inorganic conversion of precursors into AlN —A Review— <i>Journal of the Ceramics Society of Japan</i> , in press. <u>Yusuke Mori</u> , and Yoshiyuki Sugahara
○ 講演	可溶性 Al-B-N 前駆体のワンポット合成と熱分解 日本セラミックス協会 2006 年年会（2006 年 3 月）東京 <u>森勇介</u> 、菅原義之
○ 講演	Al-N 骨格を有する前駆体を用いたアルミナ膜の作製 日本セラミックス協会 2006 年年会（2006 年 3 月）東京 中嶋達也、 <u>森勇介</u> 、菅原義之
○ 講演	Single-step synthesis of Al-B-N-(C) soluble precursors and their pyrolysis The 3rd 21COE International Symposium on “Practical Nano-Chemistry” (November 2005) Tokyo, Japan <u>Yusuke Mori</u> , and Yoshiyuki Sugahara

研 究 業 績

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
○ 講演	<p>AlN/BN セラミックス前駆体(HAlNⁱPr)_n-(HBNH)_m の合成および熱分解 第 24 回無機高分子研究討論会（2005 年 11 月）東京 石曾根明、<u>森勇介</u>、近藤健三郎、菅原義之</p>
○ 講演	<p>C=C 結合を有する poly(allyl iminoalane-co-ethyl iminoalane)s からの溶液法による AlN の合成 日本ゾル - ゲル学会第 3 回討論会（2005 年 8 月）東京 熊倉康紘、<u>森勇介</u>、菅原義之</p>
○ 講演	<p>Aluminum imide oligomers containing the C=C bonds and their applications for AlN and AlN-based composites The 3rd International Workshop for Advanced Ceramics (May 2005) Aichi, Japan <u>Yusuke Mori</u>, Yasuhiro Kumakura, and Yoshiyuki Sugahara</p>
○ 講演	<p>Application of aluminum imides to the preparation of aluminum nitride and its ceramic composites The 107th Annual Meeting of and Exposition The American Ceramic Society (April 2005) Maryland, USA Yoshiyuki Sugahara, and <u>Yusuke Mori</u></p>
○ 講演	<p>ポリアルミノシラザンの合成と Si-Al-C-N 系セラミックスへの転換 日本セラミックス協会 2005 年年会（2005 年 3 月）岡山 植田武史、<u>森勇介</u>、菅原義之</p>
○ 講演	<p>Preparation of an Al-Si-N-C precursor <i>via</i> hydrosilylation and its pyrolysis The 2nd 21COE International Symposium on “Practical Nano-Chemistry” (December 2004) Tokyo, Japan <u>Yusuke Mori</u>, and Yoshiyuki Sugahara</p>
○ 講演	<p>Preparation of an Al-Si-N-C precursor <i>via</i> hydrosilylation reaction between [Me(H)SiNH]₄ and [HAlN(allyl)]_m[HAlNEt]_n EnCera04 The 3rd International Symposium on the Science of Engineering Ceramics (November 2004) Osaka, Japan <u>Yusuke Mori</u>, and Yoshiyuki Sugahara</p>

研 究 業 績

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
○ 講演	<p>C=C 二重結合を有する新規 AlN 前駆体ポリ（アリルイミノアラン-co-エチルイミノアラン）の合成と熱分解 日本セラミックス協会第 17 回秋季シンポジウム（2004 年 9 月）石川 熊倉康紘、<u>森勇介</u>、菅原義之</p>
○ 講演	<p>ペルヒドロポリシラザンとポリエチルイミノアランから得られるポリアルミノシラザンの合成と熱分解 日本セラミックス協会第 17 回秋季シンポジウム（2004 年 9 月）石川 植田武史、<u>森勇介</u>、菅原義之、北岡諭</p>
○ 講演	<p>ペルヒドロポリシラザンとポリエチルイミノアランから得られるポリアルミノシラザンの合成と熱分解 日本セラミックス協会第 42 回セラミックス基礎科学討論会（2004 年 1 月）新潟 植田武史、<u>森勇介</u>、北岡諭、菅原義之</p>
○ 講演	<p>Synthesis and characterization of polyallyliminoalane 21COE International Symposium on “Practical Nano-Chemistry” (December 2003) Tokyo, Japan <u>Yusuke Mori</u>, and Yoshiyuki Sugahara</p>
○ 講演	<p>Precursors for Al-Si-N-C Ceramics from Cage-type Compounds and Perhydropolysilazane The 1st International Workshop for Advanced Ceramics (November 2003) Shizuoka, Japan Takeshi Ueda, <u>Yusuke Mori</u>, Satoshi Kitaoka, and Yoshiyuki Sugahara</p>
○ 講演	<p>ポリシラザンの化学修飾によるセラミックコンポジット前駆体の合成と熱分解 第 52 回高分子討論会（2003 年 9 月）山口 菅原義之、<u>森勇介</u>、豊田亮二、北岡諭</p>
○ 講演	<p>Preparation of polyphosphosilazane and its conversion into silicon phosphorus oxynitride The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramics Societies (September 2003) Aichi, Japan <u>Yusuke Mori</u>, Ryoji Toyoda, Satoshi Kitaoka, and Yoshiyuki Sugahara</p>

研究業績

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
○ 講演	<p>AIN 前駆体ポリアリルイミノアランの合成とキャラクターゼーション 早慶ワークショップ 2003（2003年8月）東京 <u>森勇介</u>、菅原義之</p>
○ 講演	<p>Preparation of polyphosphosilazane and its conversion into amorphous silicon phosphorus oxynitride NANO2003 -Nanotechnology Hybrids (May 2003) Shizuoka, Japan <u>Yusuke Mori</u>, Ryoji Toyoda, Satoshi Kitaoka, and Yoshiyuki Sugahara</p>
○ 講演	<p>前駆体法による Si-P-N-O アモルファスセラミックスの合成とキャラクターゼーション 第14回日本 MRS 学術シンポジウム（2002年12月）東京 <u>森勇介</u>、豊田亮二、菅原義之、北岡諭</p>
○ 講演	<p>前駆体法による Si-P-O-N 系アモルファスセラミックスの合成とキャラクターゼーション 日本セラミックス協会第15回秋季シンポジウム（2002年9月）秋田 <u>森勇介</u>、豊田亮二、菅原義之、北岡諭</p>