

	学位記	文科省報告
2006	4298	甲 Z 2268

早稲田大学大学院理工学研究科

# 博士論文審査報告書

## 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・無機合成化学研究

2006年7月



非酸化物セラミックスあるいは非酸化物セラミックスコンポジットを作製する手法の一つとして、有機金属化合物または有機基をもつ無機化合物を前駆体（プレカーサー）とし、これを熱分解することでセラミックスを得る「有機-無機変換プロセス」が提案されている。この「有機-無機変換プロセス」の特長としては、前駆体が有機溶媒に可溶、あるいは低温で熔融する場合、ファイバーやコーティングなど様々な形状への応用が可能となる点が挙げられる。これらに加え、焼結助剤、バインダー、PIP(Polymer Infiltration and Pyrolysis)法を用いたコンポジット材料などへの応用も期待されている。さらに、前駆体は原子・分子レベルで均質な構造を有するため、均質に分散した多成分系セラミックスコンポジットの作製にも応用可能となる。

本論文では、耐熱性・耐食性などの性質を有する窒化物に着目し、「有機-無機変換プロセス」を用いた窒化物または窒化物コンポジットの合成を行い、あわせて有機（有機金属化合物または有機基をもつ無機化合物）から無機（セラミックス）への変換過程の詳細な検討を行なっている。さらに、実用化への展開として、コーティングや焼結助剤への応用についても検討している。

本論文は全八章から構成されている。

第一章では、これまで「有機-無機変換プロセス」によって合成されてきた窒化物〔主に窒化アルミニウム(AIN)〕及び主要な炭化物と窒化物コンポジットの研究状況について概略を述べ、既存の研究に対する本論文の位置づけを明確にしている。

第二章では、熱分解中に Al 含有化合物が揮発しない前駆体の開発を目指し、熱分解中に重合可能な C=C 結合を有する AIN 前駆体ポリ(アリルイミノアラン-co-エチルイミノアラン)  $\{[\text{HAIN(allyl)}]_m[\text{HAINEt}]_n\}$  を合成し、その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ている。質量分析及び分子量測定の結果から、合成した前駆体は主に 8 量体であることを明らかにし、さらに合成した前駆体のセラミック収率が C=C 結合を含まない AIN 前駆体ポリ(エチルイミノアラン)  $[(\text{HAINEt})_n]$  (主に 8 量体) のセラミック収率と比較して向上することを見出している。特に、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 含有化合物の揮発が抑制されており、その要因が熱分解中におけるハイドロアルミネーション反応及びアリル基( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ )の重合反応であることを明らかにしている。これらの結果は前駆体構造中に C=C 結合を導入することが非常に有用であることを示しており、AIN 前駆体設計に新しい考え方を提案する知見として大きな波及効果が期待できる。

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  $\text{Si}_3\text{N}_4$  前駆体テトラシクロシラザン  $\{[\text{Me(H)SiNH}]_4\}$  から Al-Si-N-C 前駆体を合成し、その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ている。合成した前駆体のセラミック収率は出発物質の両前駆体より大きく増大して



おり、熱分解中における Al 及び Si の揮発も非常に抑制されていることを見出している。これらの要因として、前駆体合成時だけでなく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）、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。これらの結果はビルディングブロックをヒドロシリル化反応により結合させる手法が優れたアプローチであることを示しており、新しい可溶性前駆体の合成指針を与える重要な成果と考える。

第四章では、簡便に高収率で Al-Si-N-C セラミックコンポジットを得る手法として、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<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 前駆体ペルヒドロポリシラザン[(-H<sub>2</sub>SiNH-)<sub>n</sub>]をブレンドしたものを前駆体とし、その熱分解生成物のキャラクタリゼーションを行っている。合成した前駆体において両前駆体の間に Al-N-Si 架橋が存在しないにもかかわらず、そのセラミック収率は出発物質の両前駆体より向上することを見出している。その要因として、熱分解中に脱水素反応だけでなくラジカル反応も進行し、その結果両前駆体がブレンドされた構造が架橋構造へ変換されたことを推定している。これらの結果は、2 種の前駆体をブレンドする簡便な手法が、セラミックコンポジット合成における有効な前駆体合成アプローチとなることを示した成果として高く評価できる。

第五章では、LiMH<sub>4</sub>(M=Al, B) 及びアルキルアミン塩酸塩(RNH<sub>2</sub>·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 前駆体を合成し、その熱分解生成物のキャラクタリゼーションと得られた前駆体の Al-B-N セラミックコンポジットへの変換過程について検討している。合成した前駆体は Al-H, B-H 基及び Al-N, B-N, Al-(μ-H)<sub>2</sub>-B, Al-(μ-H)<sub>2</sub>-Al 結合を有し、また [B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>]環と [-N=B(H)-]骨格が構造中に存在することを明らかにしている。前駆体構造中に水素が多数存在することから、可溶性は脱水素縮合の進行が限定されていることによると考えられる。熱分解生成物は AlN 微結晶と非晶質 Al-B-N-C-O であることを見出し、また熱分解生成物において B/Al 比が大幅に減少している要因として、メチルボラジンの発生 (150℃～350℃) によることを明らかにしている。これらの結果は、2 種の水素化物 LiMH<sub>4</sub>(M=Al, B) とアルキルアミン塩酸塩を用いてワンポットで合成された Al-B-N 前駆体が、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しており、新しい前駆体合成ルート の提案となる成果として高く評価できる。

第六章では、耐酸化膜の開発を目指し、ピリジン存在下ペルヒドロポリシラザンを亜リン酸ジメチル (H(O)P(OMe)<sub>2</sub>) で化学修飾することにより可溶性 Si-P-N-O 前駆体を合成し、その熱分解を試みている。前駆体合成時に亜リン酸ジメチルの P-H 基とペルヒドロポリシラザンの Si-H 基が反応して Si-O-P 結合を生成することを見出し、その反応機構として、亜リン酸ジメチルとピ



リジンとが一旦錯体を形成した後，酸素上の電子対が Si 原子に対して求核攻撃するプロセスを提案している．また，前駆体のセラミック収率は，ペルヒドロポリシラザンのセラミック収率よりも高く，その要因として架橋反応が熱分解中に進行していることを明らかにしている．また，ステンレス基板上にスピコーティングにより膜作製を行った後に 1000℃で熱分解し，クラックが非常に少ないセラミック薄膜の作製に成功している．これらの結果は，亜リン酸ジメチルでポリシラザンを化学修飾する，これまでにない前駆体設計指針を提案しており，大きな波及効果が期待できる．

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可能性を検討している．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，1850℃常圧にて AlN 焼結体の作製を試みたところ，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と比較して若干増加することを見出している．SEM による形態観察結果から，AlN 粒子間でネットワーク形成を見出しており，焼結が進行していることも明らかにしている．これらの結果は，オリゴマーであるポリ（エチルイミノアラン）が，焼結体作製プロセスにおいて助剤またはバインダーとしての機能をもつ可能性を示唆する知見として高く評価できる．

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」を用いた研究の将来展望について議論している．

以上要するに，Al-N 結合を持つ分子を中心に，様々な金属-窒素結合を持つ有機溶媒に可溶性化合物を合成し，また熱分解によりセラミックスを得て，セラミックス前駆体としての特性評価を行っている．さらに，分子構造に関する分光学的な知見を基に熱分解過程を詳細に議論し，前駆体構造と熱分解過程の関連性について検討を行っている．これらの知見は新しい前駆体設計指針の確立や新しい前駆体合成ルートの開発に貢献するだけでなく，アルミニウム，ケイ素など典型元素の化学としても重要な成果であり，無機材料化学，無機化学の分野に貢献するところ大と考える．よって，本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める．

2006 年 7 月

(主査) 早稲田大学教授  
早稲田大学教授  
早稲田大学教授  
早稲田大学教授

工学博士(早稲田大学)  
工学博士(早稲田大学)  
工学博士(早稲田大学)  
博士(工学) 早稲田大学

菅原義之  
逢坂哲彌  
黒田一幸  
本間敬之