

# Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の 合 成 (第 1 報)

Si(NH)<sub>2</sub> の熱分解機構

笠 井 清  
津 久 間 孝 次  
月 館 隆 明

## The Synthesis of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Part 1)

The Mechanism of Thermal Decomposition of Si(NH)<sub>2</sub>

Kiyoshi KASAI  
Koji TSUKUMA  
Takaaki TSUKIDATE

The mechanism of the thermal decomposition of a binary product, Si(NH)<sub>2</sub> and NH<sub>4</sub>Cl, obtained from the vapor phase reaction of SiCl<sub>4</sub> and NH<sub>3</sub> has been investigated in the atmosphere of NH<sub>3</sub>. The results are summarized as follows;

1) In the primary step Si(NH)<sub>2</sub> releases NH<sub>3</sub> to give Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub>H; 2Si(NH)<sub>2</sub> → Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub>H + NH<sub>3</sub>. The intermediate Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub>H then reacts with HCl liberated from NH<sub>4</sub>Cl to afford Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub>H<sub>2</sub>Cl which, after removal of NH<sub>4</sub>Cl by sublimation, releases HCl to yield Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub>H again.

2) Si(NH)<sub>2</sub> was calcined in the atmosphere of NH<sub>3</sub> at 1000–1600°C and the product was examined by infrared spectroscopy, X-ray diffraction, and electron microscopy. When kept above 1150°C for more than 1 h, porous, sphere-shaped particles of Si(NH)<sub>2</sub> underwent a gradual transformation into fine needles of α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, accompanied by a decrease in specific surface area.

## 1. 緒 言

近年セラミックスを高温構造材料として利用する新たな試みが急速に高まっている。省エネルギーの有力な対策である熱機関の高温化を達成するためには、従来の耐熱合金の特性をはるかに越えた材料が要求され、この有力候補である窒化珪素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)をはじめとする非酸化セラミックスについて、内外で活発な研究開発が展開されている。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> は優れた熱的、機械的、化学的性質を具備しているが、難焼結性物質であるために良好な焼結体が得られ難く、この解決を目指し Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉末、焼結法、焼結助剤等を含めた幅広い研究が進められている。原料としての Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉末については、含有不純物(酸素、金属不純物)、結晶性、結晶型、比表面積、粒子径、粒

子形態、粒度分布等と焼結特性の関連を把握し、優れた焼結特性を有する粉末合成が要求されている。

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉末の合成法の1つであるシリコンイミドの熱分解法の研究例は Billy<sup>1)</sup>, Glemser<sup>2)</sup>, Mazdiyasi<sup>3)</sup> 等に止まるのみであり、イミド化合物の熱分解過程、結晶化、結晶成長、その焼結特性に関する報告例は少ない。著者らは SiCl<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub> 系気相反応で得たシリコンイミド Si(NH)<sub>2</sub> の熱分解過程、結晶化、結晶成長に関する知見を得たので報告する。

## 2. 実 験 方 法

### [1] Si(NH)<sub>2</sub> 合成法

Fig. 1 に合成装置の概略図を示す。5' 9 N<sub>2</sub> ガスをキャリアガスとした SiCl<sub>4</sub> 飽和蒸気と合成ゼオライト

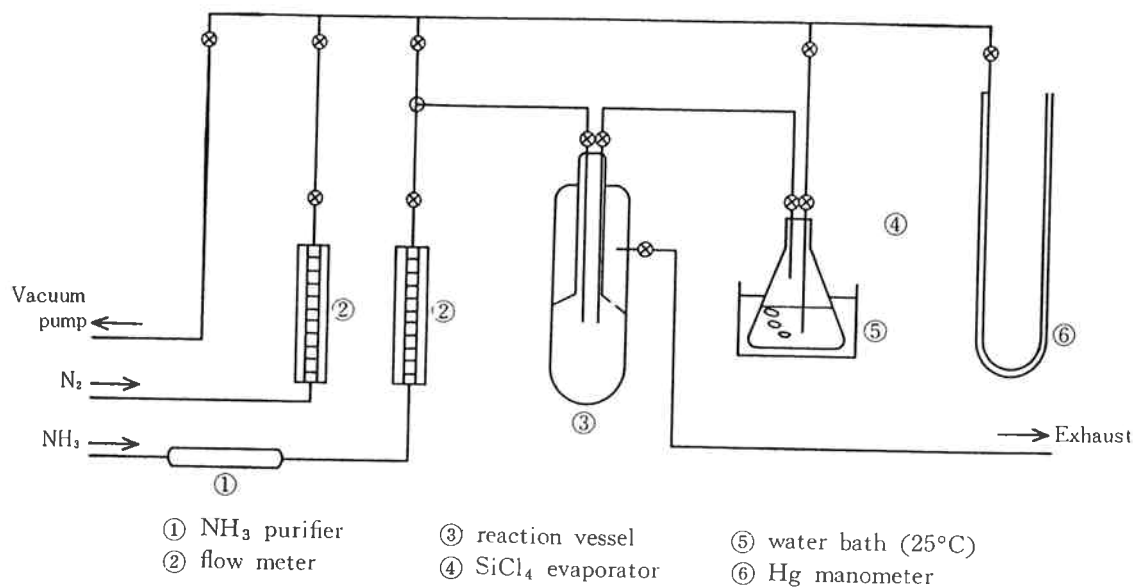


Fig. 1 Apparatus for reaction between  $\text{SiCl}_4$  and  $\text{NH}_3$

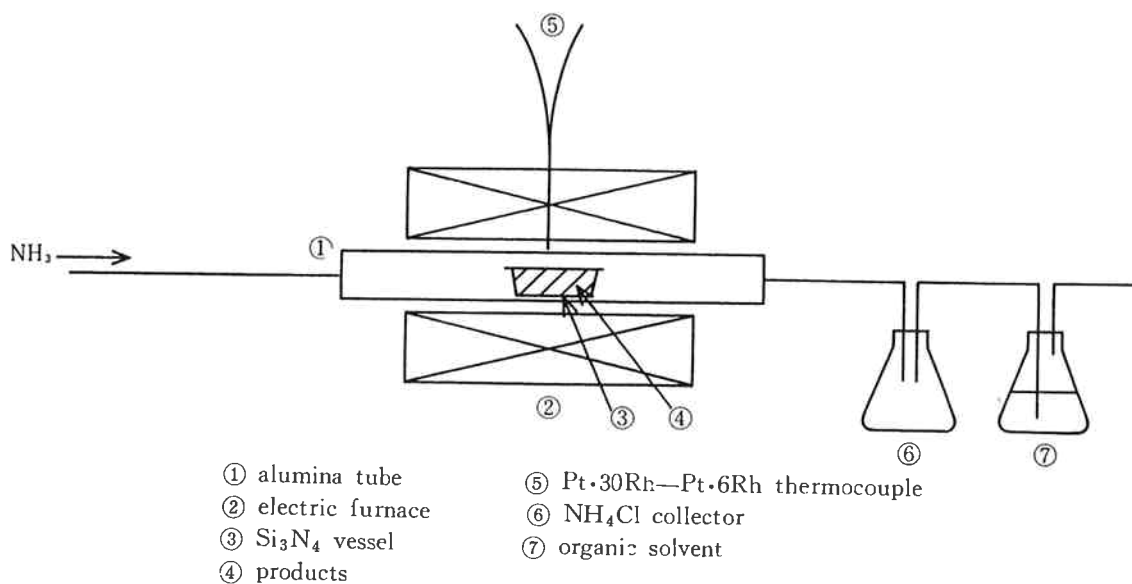


Fig. 2 Apparatus for synthesis of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder

Na-A で脱水した 4' 9  $\text{NH}_3$  ガスを室温下、気相で接触させ<sup>4)</sup>、 $\text{Si}(\text{NH})_2$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  混合粉末を得た。

## 〔2〕 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末合成法

Fig. 2 に合成装置の概略図を示す。 $\text{Si}(\text{NH})_2$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  混合粉末をグローブボックス内で、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  製ポートに充填、アルミナ炉心管内に設置後、 $\text{NH}_3$  ガス流通下、シリコニット電気炉で加熱した。

## 〔3〕 生成物の分析法

### (1) 化学分析

試料中の珪素は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  をアルカリ溶融後、重量分析により定量した。窒素は非晶質の粉についてはケルダ-

ル法、結晶性  $\text{Si}_3\text{N}_4$  についてはアルカリ溶融法により発生した  $\text{NH}_3$  を 0.2N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液に吸収させ定量した。含有酸素は、Ar 送気溶融電量滴定法により、結合塩素は試料をアルカリ溶融後、吸光光度法により定量した。

### (2) 赤外吸収スペクトル

赤外吸収スペクトルは、島津製作所製 IR-27G を用い、KBr 法、ヌジョール法で測定した。

### (3) X線回折

日本電子製 JSDX-100S を用い  $\text{Cu-K}_\alpha$  線により測定した。

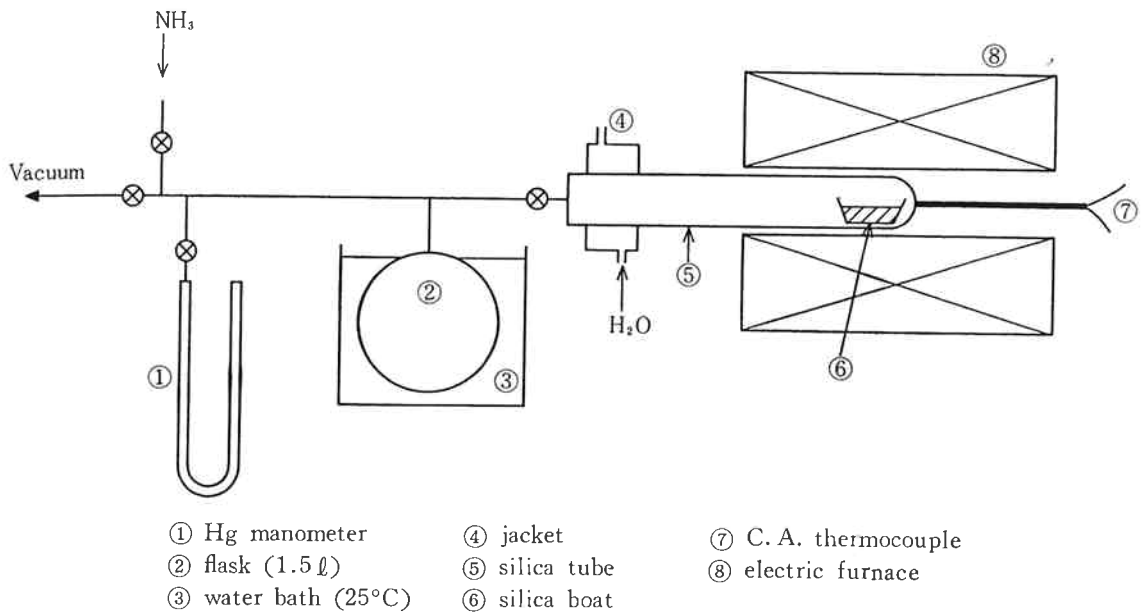


Fig. 3 Apparatus for tensimetric measurement

(4) 比表面積測定

Perkin-Elmer 製 sorptometer 212D により測定した。

(5) 走査型電顕, 電子線回折

日本電子製 JSM-50A 走査型電顕により粒子の観察を, 日立製作所製 HU-12 により電子線回折を行った。

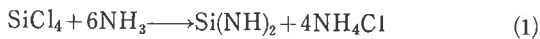
(6) 発生ガス圧測定

装置の概略図を Fig. 3 に示す。グローブボックス内で, 試料を秤量, 石英管に充填し, 系内を真空排気後, 所定圧の NH<sub>3</sub> ガスを導入する。所定の昇温速度で石英管を加熱し, 水銀マンオメーターにより圧力を測定した。

3. 結果と考察

[1] SiCl<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub> の反応

SiCl<sub>4</sub> は NH<sub>3</sub> と常温でも容易に反応し



(1)式で示される Si(NH)<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl 混合粉末を生成する。Si(NH)<sub>2</sub> の H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> に対する反応性は高く, 空気中で容易に加水分解, 酸化され非晶質 SiO<sub>2</sub> を生成する。

Table 1 に生成物の化学分析値を, Fig. 4 に赤外吸収スペクトルを示す。1550 cm<sup>-1</sup> の吸収は δNH<sub>2</sub>, 1150

Table 1 Chemical analysis of the reaction product between SiCl<sub>4</sub> and NH<sub>3</sub>

|  | Si (wt%) | N (wt%) | Cl (wt%) |
|--|----------|---------|----------|
| Product  | 10.1     | 30.5    | 51.9     |
| Calc. Si(NH) <sub>2</sub> -4NH <sub>4</sub> Cl | 10.3     | 31.0    | 52.1     |

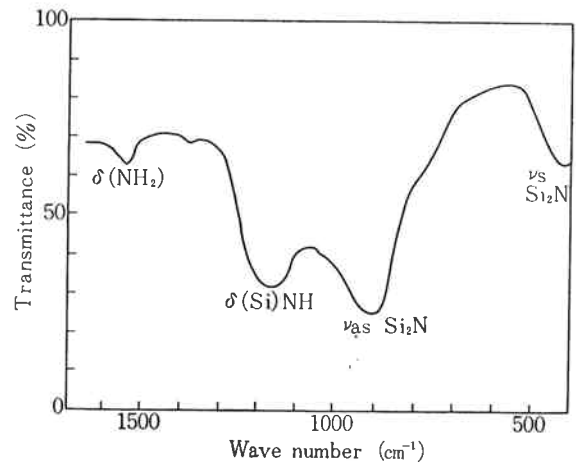
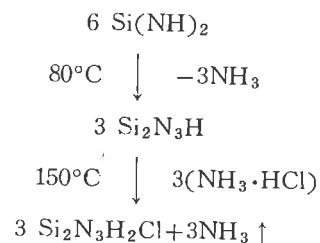


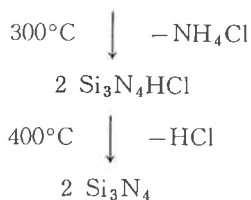
Fig. 4 Infrared absorption spectrum of Si(NH)<sub>2</sub>

cm<sup>-1</sup> の吸収は δ(Si)NH, 900 cm<sup>-1</sup> の吸収は ν<sub>as</sub> Si<sub>2</sub>N, 460 cm<sup>-1</sup> の吸収は ν<sub>s</sub> Si<sub>2</sub>N に帰属される。X線回折から, 回折ピークは NH<sub>4</sub>Cl に対応し, Si(NH)<sub>2</sub> は非晶質である。

[2] NH<sub>3</sub> 雰囲気での Si(NH)<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>Cl 熱分解機構

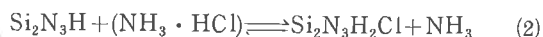
Billy らによれば<sup>1)</sup>, Si(NH)<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>Cl 系の N<sub>2</sub> 下, 真空下での熱分解機構は下記の様に表わせる。





Si(NH)<sub>2</sub> は熱分解過程で NH<sub>4</sub>Cl から解離した HCl との反応により、中間体として塩化物を生成する。この塩

化物の脱 HCl により Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> が生成するが、この反応は極めて遅く結晶化開始温度でも結合塩素が残存する。また Morgan<sup>5)</sup> は、結合塩素は焼結時の緻密化を阻害するとしている。著者らは、低温で塩素を含まない中間体合成手段として NH<sub>3</sub> 雰囲気での熱分解を検討した。すなわち、低温での塩化物の生成は、

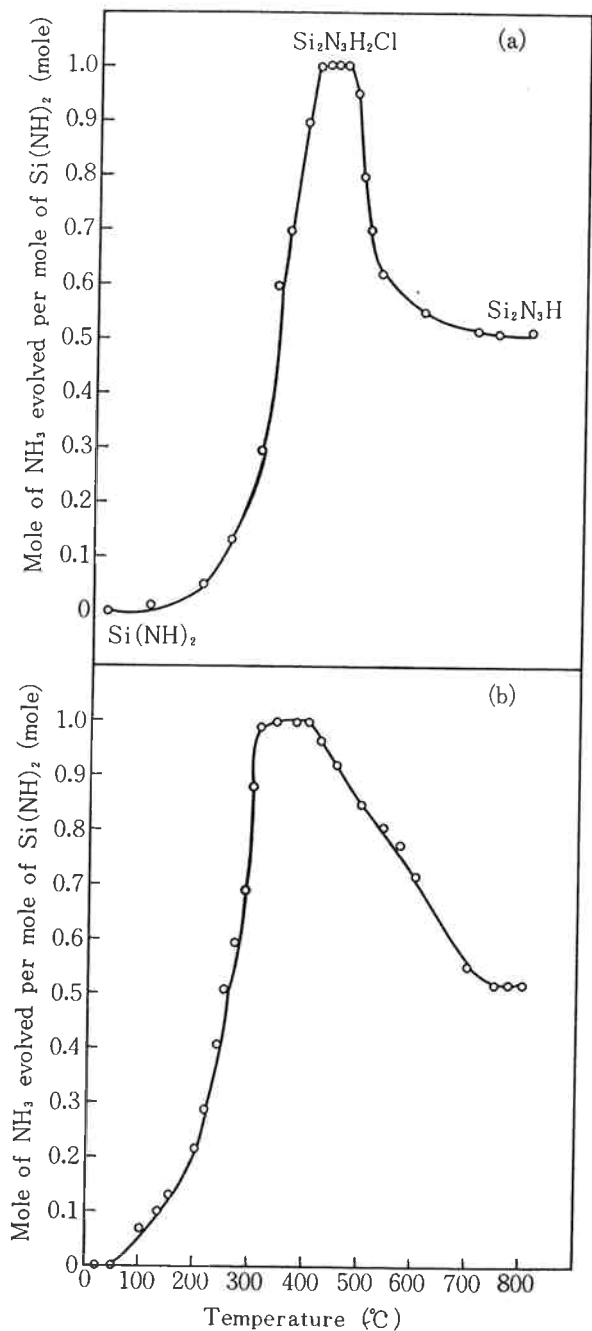


(2)式で表わされる反応であり、この反応が可逆反応であるならば、発生した NH<sub>3</sub> が速かに排除される系(例えば真空下)では反応は定量的に右辺に進行し、逆に NH<sub>3</sub> 雰囲気で NH<sub>4</sub>Cl の共存しない系では、左辺への逆反応が進み、塩素を含まない中間体 Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub>H が生成すると考えられる。

Fig. 5 (a)に示す NH<sub>3</sub> ガス圧測定結果から400°Cまでに 1 mole に対応する NH<sub>3</sub> の発生が、450°C~700°C で 1/2 mole に対応する NH<sub>3</sub> ガス圧の減少が見られる。Table 2 に400°Cの生成物および700°Cの生成物の化学分析値を、Fig. 6 に700°Cの生成物の赤外吸収スペクトルを示す。これらの結果から、NH<sub>3</sub> 雰囲気での熱分解機構は次頁の様に表わせる。

Table 2 Chemical analysis of Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub>H<sub>2</sub>Cl and Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub>H

|  | Si (wt%) | N (wt%) | Cl (wt%) |
|--|----------|---------|----------|
| 400°C-Product  | 41.9     | 31.2    | 24.5     |
| Calc. Si <sub>2</sub> N <sub>3</sub> H <sub>2</sub> Cl | 41.4     | 31.0    | 26.1     |
| 700°C-Product  | 56.1     | 40.8    | 0.6      |
| Calc. Si <sub>2</sub> N <sub>3</sub> H                 | 56.6     | 42.4    | —        |



(a) P<sub>NH<sub>3</sub></sub> (Start) = 646 mmHg 2.5°C/min  
 (b) P<sub>NH<sub>3</sub></sub> (Start) = 0 mmHg 2.5°C/min

Fig. 5 Pyrolysis curve of Si(NH)<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>Cl in NH<sub>3</sub> atmosphere

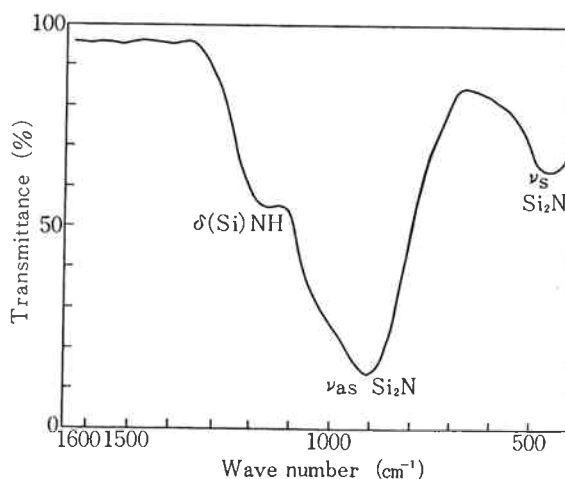
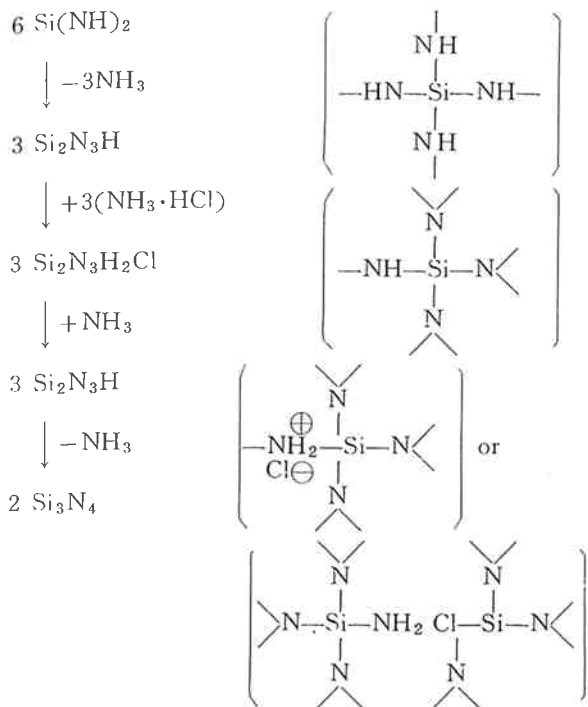


Fig. 6 Infrared absorption spectrum of Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub>H



Si(NH)<sub>2</sub> は初期に 1/2 mole に対応する NH<sub>3</sub> を発生し、引き続き共存する NH<sub>4</sub>Cl から解離した HCl と反応

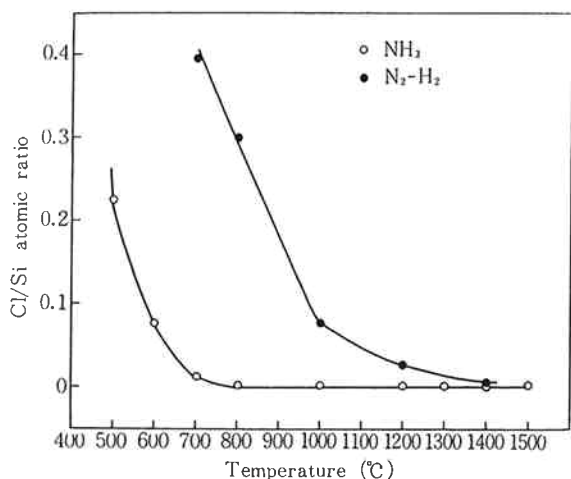


Fig. 7 Composition of products of pyrolysis

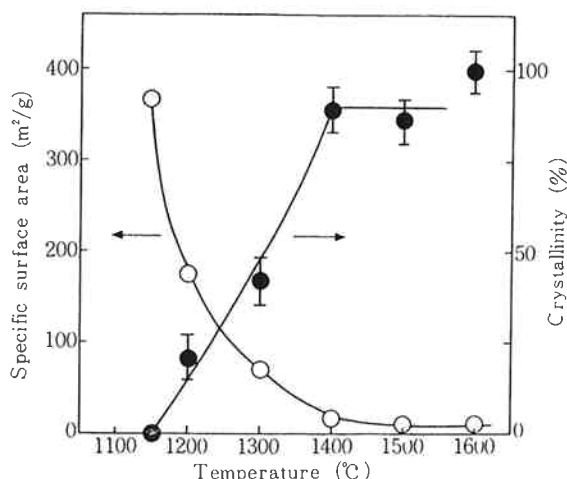
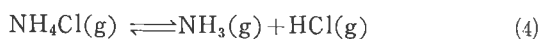
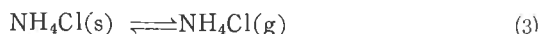


Fig. 8 Specific surface area and crystallinity of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Each sample was held at desired temperature for 1 hr. in a stream of NH<sub>3</sub>

し、塩化物 Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub>H<sub>2</sub>Cl を生成し、結局 Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub>H<sub>2</sub>Cl 生成までに 1 mole に対応する NH<sub>3</sub> が発生する。NH<sub>4</sub>Cl が昇華により系内から排除されると、逆反応により Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub>H<sub>2</sub>Cl は HCl を放出し、再び Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub>H が生成する。この時に発生した HCl は雰囲気 NH<sub>3</sub> と反応し、冷所に NH<sub>4</sub>Cl として析出するため 1/2 mole に対応する NH<sub>3</sub> ガス圧の減少を伴う。

Fig. 5(b) に、加熱前の P<sub>NH<sub>3</sub></sub> = 0 mmHg の場合のガス圧測定結果を示す。熱分解過程で NH<sub>3</sub> の発生があり、系内は NH<sub>3</sub> 雰囲気となるが、NH<sub>3</sub> ガス圧が低いため、換言すれば、



(4)式に示す HCl 蒸気圧が高いため、低温で Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub>H<sub>2</sub>Cl が生成し、逆に HCl の脱離速度は小さい。Fig. 7 に、NH<sub>3</sub> 流通下、N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 流通下での加熱温度と塩素含有量を示す。前述した如く、NH<sub>3</sub> 雰囲気では、低温で塩素を含まない中間体が生成する<sup>6)</sup>。

Table 3 Characteristics of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder

| Run No. | Heat-treatment temp. (°C) | Chemical analysis |          |         | Crystallinity (%) | α-phase content (%) | Specific surface area (m <sup>2</sup> /g) |
|---------|---------------------------|-------------------|----------|---------|-------------------|---------------------|---|
|         |                           | N (wt%)           | Cl (wt%) | O (wt%) |                   |                     |   |
| 1       | 1150                      | 37.0              | <0.05    |         | 0                 | 0                   | 375                                       |
| 2       | 1200                      | 37.5              | <0.05    |         | 20                | 83                  | 180                                       |
| 3       | 1300                      | 36.5              | <0.05    |         | 42                | 93                  | 73  |
| 4       | 1400                      | 39.0              | <0.05    |         | 90                | 96                  | 20  |
| 5       | 1500                      | 38.1              | <0.05    | 1.7     | 87                | 95                  | 12  |
| 6       | 1600                      | 39.2              | <0.05    | 0.8     | 100               | 92                  | 13  |

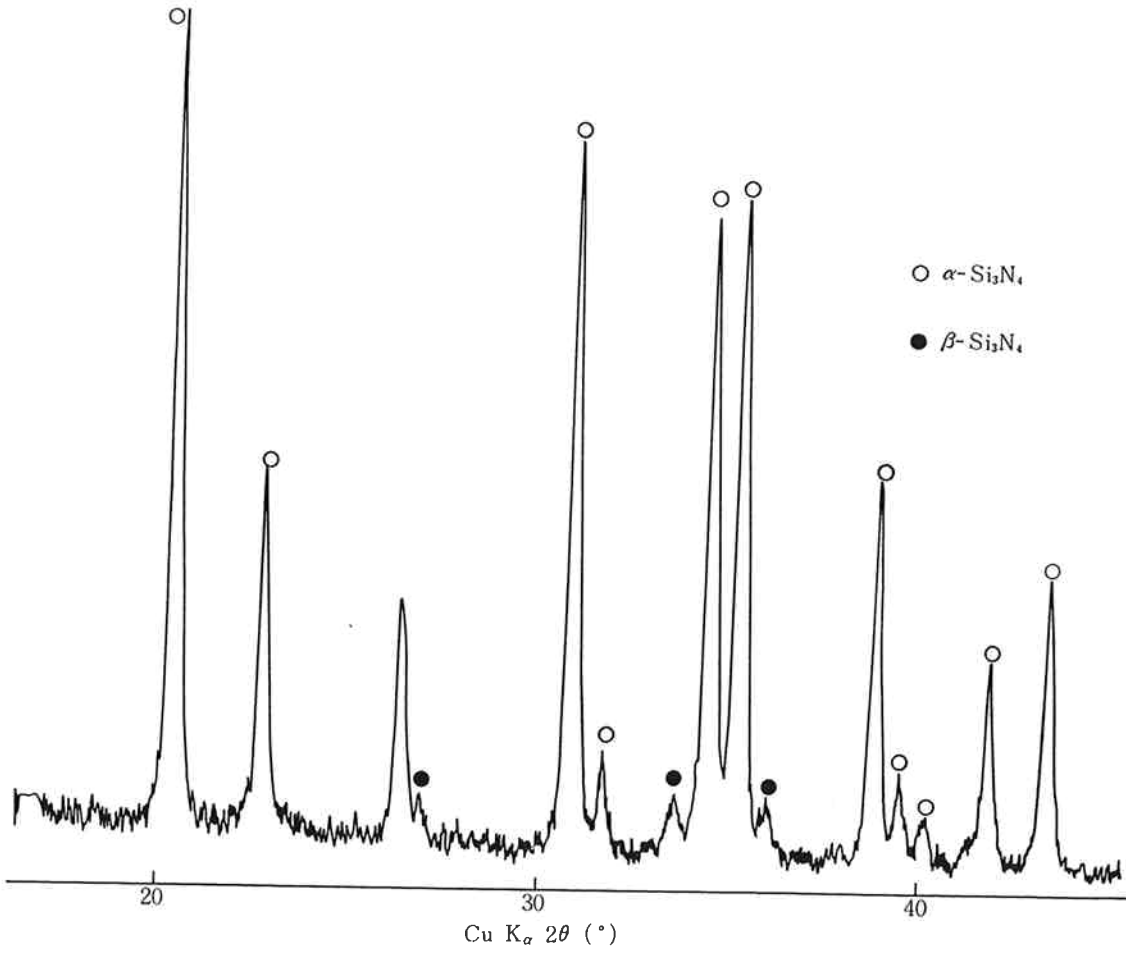


Fig. 9 X-ray diffraction pattern for  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder

Table 4 Mass spectrographic analysis of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder

| Element   | ppm   |
|-----------|-------|
| Fe        | 1000* |
| Al        | 500   |
| Cl        | <500* |
| Na        | 200   |
| Mg, V, Cr | <100  |
| Mn, S, P  | <100  |

\* chemical analysis

Table 5 Free Energies of High-Temperature Reactions

| Reaction  | Free energy (Kcal/mol) |        |        |
|---|------------------------|--------|--------|
|   | 1500°K                 | 1600°K | 1700°K |
| $3\text{Si}(s) + 2\text{N}_2(g) = \text{Si}_3\text{N}_4(s)$   | -63.8                  | -54.1  | -44.4  |
| $3\text{SiO}(g) + 2\text{N}_2(g) = \text{Si}_3\text{N}_4(s) + 3/2\text{O}_2(g)$                     | 99.3                   | 114.9  | 129.5  |
| $3\text{SiO}(g) + 2\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4(s) + 3\text{H}_2\text{O}(g)$ | -11.4                  | 15.8   | 32.6   |
| $\text{SiO}_2(s) + \text{H}_2(g) = \text{SiO}(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$                           | 62.6                   | 60.6   | 58.7   |

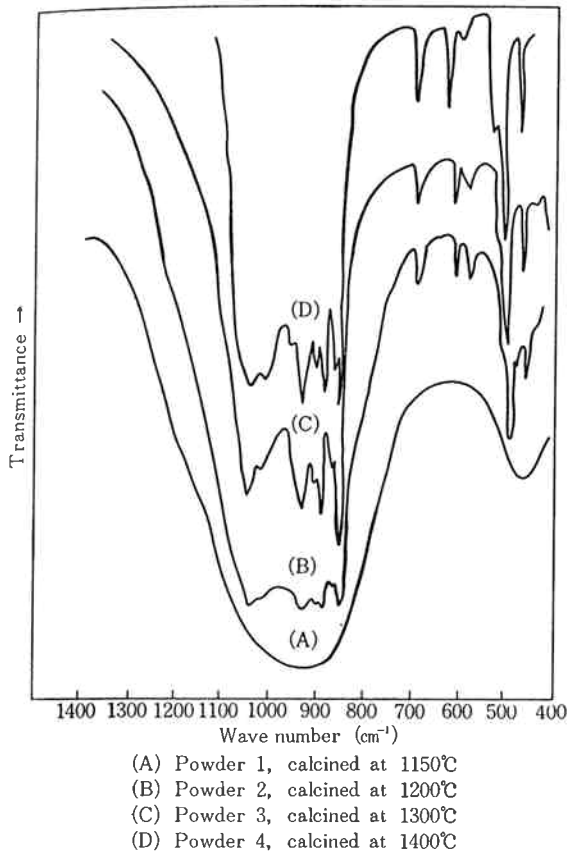
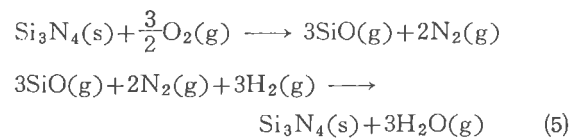
Fig. 10 IR absorption spectra of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder〔3〕 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の結晶化, 結晶成長

Fig. 8 に NH<sub>3</sub> 流通下での加熱温度と結晶化度, 比表面積を Fig. 9 に 1500°C の生成物の X 線回折パターンを示す。Table 3 に各温度での生成物の粉末特性を,

Fig. 10 に各生成物の赤外吸収スペクトル, Fig. 11 に走査型電子顕微鏡写真を示す。また Table 4 に生成物の不純物分析結果を示す。Si(NH)<sub>2</sub> からのガス発生により生成した多孔質非晶質球状粒子は, 加熱温度の上昇に伴い, 比表面積の減少と同時に針状結晶へと細分化する。これは X 線回折強度の増大, 赤外吸収における δ(Si)NH 吸収帯の消滅, ν<sub>s</sub> Si<sub>2</sub>N, ν<sub>as</sub> Si<sub>2</sub>N 吸収帯の分裂に対応する。Fig. 12 の電子線回折写真から, 生成した針状結晶は成長方向 C 軸, 側面 (11 $\bar{2}$ 0) の α 型 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 単結晶である。繊維状, 針状結晶の生成機構として, Si(NH)<sub>2</sub> 粉末の酸化膜あるいは NH<sub>3</sub> ガス中の微量酸素により揮発した SiO が



(5)式で示される反応により気相成長すると考えられる。Table 5 に, 種々の高温反応の生成自由エネルギーを示す。系内に H<sub>2</sub>, C 等の還元物質が存在する場合には揮発した SiO からの Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 生成が可能である。

シリコンイミド熱分解法で得られた Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉末は, 焼結用原料として望ましい α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (α 相含有率 95 wt% 以上) であるが, この事は α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> が β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> に比し, 高酸素雰囲気下で安定である<sup>7)</sup> 事に起因するかもしれない。加熱時の酸素分圧, 高温での炉体からの汚染による Fe, Al 等の不純物の混入の α→β 転移, 結晶成長に及ぼす影響の把握が今後の問題である。



Fig. 11 (A)



Fig. 11 (B)



Fig. 11 (C)

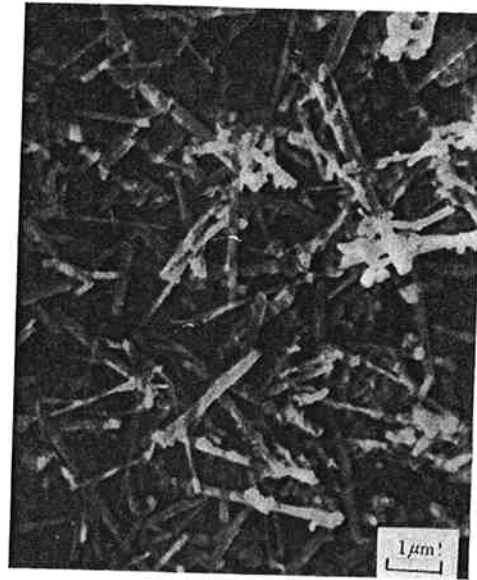


Fig. 11 (D)



Fig. 11 (E)

- (A) powder 2; calcined at 1200°C  
 (B) powder 3; calcined at 1300°C  
 (C) powder 4; calcined at 1400°C  
 (D) powder 5; calcined at 1500°C  
 (E) powder 6; calcined at 1600°C

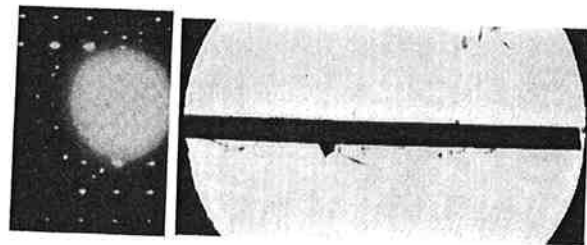
Fig. 11 Electron micrographs of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powders

Fig. (12)

Fig. 12 Electron diffraction pattern of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  needle-like particle

#### 4. 要 約

$\text{SiCl}_4$  と  $\text{NH}_3$  の気相反応生成物  $\text{Si}(\text{NH})_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の熱分解を、 $\text{NH}_3$  雰囲気、室温～1600°Cで行ない次の結果を得た。

1)  $\text{NH}_3$  雰囲気では、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  との反応生成物  $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{Cl}$  は、逆反応により塩素を含まない中間体  $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$  を生成する。

2) 1150°C 以上での加熱処理により多孔質、非晶質球状粒子は、比表面積の著しい減少、針状結晶への細分化を伴いつつ、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  へ結晶化する。

#### 文 献

- 1) M. Billy; *Ann. de chimie*, 818-850 (1959).
- 2) O. Glemser; *Z. anorg. allgem. chemie*, 298, 134-141 (1959).
- 3) K. S. Mazdiyasi; *J. Am. Cer. Soc.*, 56, 628-633 (1973).
- 4) 東洋曹達; “日特開 昭53—31746”.
- 5) P. E. D. Morgan; AD-757748, (1973).
- 6) 東洋曹達; “日特開 昭54—751”.
- 7) K. Blegen; *Special ceramics*, 6, 223-244 (1974).