特集 —— 極限環境を利用した機能性材料の創製およびプロセス開発 ——

立方晶窒化ケイ素透明多結晶体の合成：
物性と相境界Fabrication of Transparent Polycrystalline Cubic Silicon Nitride: Physical Properties and
Phase Boundary

西山 宣正

Norimasa NISHIYAMA

Transparent nanopolycrystalline cubic silicon nitride (γ -Si₃N₄) was fabricated under high pressure and temperature using Kawai-type apparatus. Vickers indentation tests were carried out and the hardness value of 35 GPa was obtained. Fracture toughness was estimated based on length of crack generated from the Vickers indentation prints and the estimated value is 3.5 MPa m^{1/2}, which is similar to that of polycrystalline alumina. Elastic moduli of this material were measured by Brillouin spectroscopy. These results show that cubic silicon nitride is one of the third hardest materials. We confirmed excellent thermal metastability of this material in air at temperatures up to 1,460°C. Low-temperature heat capacities of β - and γ -Si₃N₄ were measured and the equilibrium phase boundary between these two phases were calculated.

[silicon nitride, transparent, hardness, thermal metastability, heat capacity, phase boundary]

1. はじめに

窒化ケイ素(Si₃N₄)は、ボールベアリングや切削工具として産業上多用されているセラミックスである。窒化ケイ素セラミックスは高融点で、高硬度と高靱性を合わせもつ。高融点および高硬度の要因は窒化ケイ素の共有結合であり、高靱性はその微細組織に起因する。窒化ケイ素は、常圧下において、ともに六方晶系の α 相と β 相の結晶構造をとる。一般的に β 相はより高温で出現することが知られている。窒化ケイ素セラミックスは難焼結性であるため、 α 相の粉末に酸化物の焼結助剤を混合し、高温で焼成することによって焼結する。このとき α 相の一部が β 相に相変態し、六方晶系の c 軸方向に延びた長柱状の結晶となる。これが亀裂発生時に架橋となりセラミックス全体を強化する。これは窒化ケイ素の自己強化と呼ばれ、高靱性の原因である。

α 相および β 相の窒化ケイ素は、13 GPa以上の高圧力下および1,800°C程度の高温下で、立方晶ス

ピネル型構造の γ 相へ相変態することが1999年にドイツ・ダルムシュタット工科大の研究グループによって発表された[1]。 α 相および β 相においては1つのシリコン原子が4つの窒素原子に囲まれている4配位であるのに対し、 γ 相においてはシリコン原子の3分の2が6個の窒素原子に囲まれる6配位、残りが4配位である。高圧相である γ 相は、 β 相よりも26%高密度である。さらに、この窒化ケイ素 γ 相はダイヤモンド、立方晶窒化ホウ素に次ぐ第3の超硬質物質である可能性が指摘され[2]、多くの研究が行われてきた。しかしながら、過去の研究では硬さや破壊靱性測定を行うためのmmサイズの多結晶体を作るのは困難であった。著者らは、川井型マルチアンビル型装置を用いて、直径2 mmの窒化ケイ素 γ 相多結晶体を合成した[3]。この試料を用いて、この物質の基礎的な性質を測定したので、本稿でその研究成果を紹介する。

〒664-0016 兵庫県伊丹市昆陽北 1-1-1 住友電気工業株式会社 アドバンスドマテリアル研究所
Advanced Materials Laboratory, Sumitomo Electric Industries, Ltd., 1-1-1 Koyakita, Itami, Hyogo 664-0016
Electronic address: nishiyama-norimasa@sei.co.jp

2. 高温高压合成

Fig. 1 に示した川井型マルチアンビル型装置を用いて 15 GPa, 1,800°C, 30 分保持の条件下で立方晶窒化ケイ素多結晶を合成した。一辺の長さ 30.5 mm の炭化タングステン製立方体アンビルを使用した。そのアンビルの先端切り欠き長さ(TEL)は 7 mm, 一辺 14 mm の八面体圧力媒体を使用した。出発物質には市販の α 相窒化ケイ素粉末 (宇部興産, SN-E10) を使用した。これは不純物として 2 wt% 程度の酸素を含む。それを白金あるいはタンタル製の試料カプセルに詰め、試料を合成した。このとき焼結助剤は加えていない。

3. 直線透過率

Fig. 2 に、合成した立方晶窒化ケイ素多結晶の写真を示す。この写真からわかるように、この物質は光学透明性を示す。Fig. 3 に直線透過率の波長依存性を示す。直線透過率は試料と検出器の間の距離を長くとり、物質の内部や表面で散乱される光が検出器に入らないようにして測定した透過率である。このようにして測定した直線透過率は視覚的な透明

さとい相関を示す。この物質のバンドギャップは 4.8 keV であり[4], これに相当する波長 258 nm から光の透過率が上昇し, 可視光領域での透過率は 40% 程度になる。

産業利用される α 相および β 相窒化ケイ素セラミックスは一般的に灰色で不透明である。一方で, 著者らが合成した立方晶窒化ケイ素 (γ 相) 多結晶は透光性を示す。この理由の一つとして, α 相および β 相が六方晶系であるのに対し γ 相がスピネル型の立方晶系であること, つまり複屈折性がないことが挙げられる。 MgAl_2O_4 スピネルおよび同じ結晶構造をとる γ -AlON は透明セラミックスとして実用化されている。

Fig. 2. (Color online) A polycrystalline cubic silicon nitride sample fabricated at 15 GPa and 1,800°C.

Fig. 1. (Color online) Kawai-type multi-anvil apparatus that was used for synthesis of cubic silicon nitride.

Fig. 3. (Color online) Real in-line transmission as a function of wavelength. Measured data for two independent samples are shown as the red and blue lines.

4. 透過電子顕微鏡観察

多結晶体の透光性は、粒界の状態に大きく依存するため、透過型電子顕微鏡を用いて立方晶窒化ケイ素多結晶体の粒界観察を行った。Fig. 4 に、比較的低倍率の透過型電子顕微鏡写真を示す。平均粒径約 150 nm の等粒状組織が観察された。また電子線回折図形から、この多結晶体は無配向でランダムな多結晶体であることがわかる。

Fig. 5 に、二つの粒子の結晶粒界の原子分解能像を示す。結晶粒界には原子配列の乱れた幅 1 nm 未満の領域が存在する。これは窒化ケイ素セラミック

Fig. 4. (Color online) An example of TEM micrographs of cubic silicon nitride.

Fig. 5. (Color online) An atomic resolution TEM photo of a grain boundary between two grains.

スで存在が知られているインターグラニューラーフィルム (IGF) である。電子エネルギー損失分光法 (EELS) による分析から IGF には酸素が偏析するが、スピネル型窒化ケイ素の粒内にもわずかに酸素が含まれていることがわかった[3]。

Fig. 6 に、粒界三重点における原子分解能像と元素マッピングの結果を示す。三重点にいたるまで幅 1 nm 程度の IGF が続いているのが観察された。IGF には酸素の弱い偏析が見られるが、酸素は粒内にも存在していることが観察された。この結果は EELS 分析の結果と一致する。つまり、スピネル型窒化ケイ素多結晶体においては不純物である酸素は結晶粒界だけではなく、結晶粒内にも広く分布している。

一般的な窒化ケイ素セラミックスでは、酸素や焼結助剤による数十 nm 以上の大きさの三重点ポケットが形成され、 Si_3N_4 の化学量論組成をもつ β 相と不純物に富む三重点ポケットが存在している[5]。この両者の光の屈折率が異なるため、その境界で光は屈折・散乱され、多結晶体中を直進できずに、多結晶体は全体として不透明になる。一方で、スピネル型窒化ケイ素多結晶体では、Fig. 6 に示したように不純物である酸素の粒界偏析が弱く、三重点ポケットが形成されない。その理由は、スピネル型という結晶構造にあると考えられる。過去の研究は、スピネル型サイアロン ($\gamma\text{-SiAlON}$) が高温高圧下で合成可能であること[6]、さらにスピネル型構造をも

Fig. 6. (Color online) An atomic resolution TEM photo of a triple junction with elemental mapping images.

つアルミニウムの酸窒化物である γ -AlON の存在はこの構造に陽イオン欠陥が存在できることを示している。酸素を固溶したスピネル型窒化ケイ素の化学組成も、陽イオン欠陥の存在で説明できる[3]。このように、スピネル型窒化ケイ素は構造中に不純物を取り込み、不純物の貯蔵庫としての三重点ポケットが形成されにくいために、光学的に透明になると考えられる。

5. 弾性的・力学的性質

立方晶窒化ケイ素多結晶の弾性率をブリリュアン散乱法で測定した[3]。その結果、体積弾性率として 303 ± 4 GPa、剛性率として 248 ± 1 GPa の値を得た。また、ビッカース硬度試験を行い、ビッカース硬さとして 34.9 ± 0.7 GPa、亀裂進展長さから破壊靱性の推定値として 3.5 ± 0.2 MPa m^{1/2} を得た。この破壊靱性値はアルミナ多結晶のそれに近く[7]、スピネル型窒化ケイ素・透明多結晶は、MgAl₂O₄ 透明多結晶や γ -AlON 透明多結晶よりも割れにくい。

Fig. 7 に、スピネル型窒化ケイ素を含んだ硬質物質の硬さと剛性率の関係を示した。ダイヤモンドは全物質中最も硬い物質であり、その類似物質である立方晶窒化ホウ素(cBN)はそれに次ぐ硬さを有する。この図から立方晶窒化ケイ素はこれらに次ぐ 3 番目

Fig. 7. (Color online) Hardness vs. shear modulus of representative hard materials. See [3] for details.

の硬質材料の候補の一つであることがわかる。

6. 耐熱性・耐酸化性

Fig. 7 で示した上位 3 つの硬質物質、ダイヤモンド、cBN、およびスピネル型窒化ケイ素は高圧力下にも安定領域をもち、常温常圧下に熱力学的な準安定物質として取り出される。よって、常圧下における安定相に相変態するための活性化エネルギーが与えられると、これらの高圧相は常圧安定相へと相変態してしまう。よって、一般的に高圧相の常圧空气中における高温安定性には限界がある。ダイヤモンドの場合、空气中で 700°C 程度の高温で黒鉛化(常圧相への相変態)と酸化(二酸化炭素になる)が進行する。cBN も同様で、その耐熱性は 1,000°C 程度である。スピネル型窒化ケイ素に関しては、これらよりも耐熱性が高い可能性があることが過去の研究によって指摘されていた[8]。Fig. 8 に、空気中高温下における X 線回折実験の結果を示す[9]。

Fig. 8. (Color online) XRD profiles obtained under high temperature in air. No back transformations were observed up to 1,733 K. *, diffracted peaks from ceramic glue.

Fig. 9. (Color online) Results of thermogravimetric analysis of cubic silicon nitride in air.

常温から 1,460°C (1,733 K) までの X 線回折パターンにはいずれの場合もスピネル型窒化ケイ素の回折ピークのみが観察され、高圧相である γ 相から、低圧相である α 相や β 相への相変態は観察されなかった。また、熱重量測定の結果 (Fig. 9) は、空气中 1,600°C までスピネル型窒化ケイ素は酸化しないことを示している。これら実験データは、スピネル型窒化ケイ素が、ダイヤモンドおよび cBN に比べて高い耐熱性、耐酸化性を有することを示している。

7. 相境界：熱力学計算

ダイヤモンド、cBN に次ぐ第 3 の硬質物質であり、光学的に透明で、かつ高い耐熱性・耐酸化性を有する立方晶窒化ケイ素の合成条件を明らかにするため、窒化ケイ素の β - γ 平衡相境界を熱力学計算によって決定した [10]。この平衡相境界を決定するためには、 β 相および γ 相のギブスの自由エネルギーの計算に必要な熱力学パラメータを決定する必要がある。 β 相の熱力学的パラメータは過去の研究のデータがあるが、とくに γ 相の比熱データはこれまでに報告がなかった。比熱はエントロピーの決定、および高温下におけるエンタルピー・エントロピーの算出に必要である。そこで、著者らは γ 相の低温比熱 (2–310 K) を測定し、過去の研究で報告された熱力学パラメータと合わせて、窒化ケイ素の β - γ 平衡相境界を決定した。

Fig. 10. (Color online) Temperature dependence of isobaric heat capacities of β - and γ -Si₃N₄.

Fig. 11. (Color online) Equilibrium phase boundaries between β - and γ -Si₃N₄. Conditions where β to γ transformation were observed are also shown for comparison.

Fig. 10 に、著者らが測定した β 相および γ 相の低温比熱のデータを示す。極低温から室温まで、 γ 相の比熱は β 相よりも低い。この実験結果は、第一原理計算によって予想された β 相および γ 相の比熱の温度依存性 [11] ときわめてよい一致を示す。Fig. 11 に、Fig. 10 の比熱データを用いて決定した窒化ケイ素の β - γ 平衡相境界を示す。比較のため、過去の第一原理計算によって予測された相境界およ

び、実験的に決定された γ 相の合成温度圧力条件[12]を示す。熱力学計算によって決定した平衡相境界の勾配は、第一原理計算の予測[13]とよく一致している。さらに、決定した平衡相境界は、実験的にスピネル型窒化ケイ素の合成に必要なと考えられている圧力(13 GPa 以上)より、1 GPa 程度低い圧力に位置する。これは γ 相の核生成に過剰圧が必要なることを示している。

8. おわりに

立方晶窒化ケイ素多結晶体は、光学透明性、高硬度、高耐熱性を示す物質である。この特徴は、とくにその高耐熱性の点において、ダイヤモンドおよびcBNを上回る。また、これまでの実験的研究は立方晶窒化ケイ素の合成に13–15 GPaが必要なことを示していたが、著者ら決定した相境界は11–12 GPaに位置することがわかった。よって、この物質の核生成を触媒の添加などで促せば、より低圧条件下で合成することが可能であると考えられる。10–15 GPaにおける材料合成はすでに商業的に行われているので[14]、透明スピネル型窒化ケイ素多結晶体を過酷な条件下で使用可能な窓材として使用できる可能性があると考えている。

謝 辞

立方晶窒化ケイ素多結晶体の合成は、著者がドイツ電子シンクロトロン勤務時にJST さきがけの支援を受けて導入した装置で合成した。JST さきがけの研究総括、東工大・細野 秀雄 教授をはじめアドバイザーの先生方のご助言に感謝します。またドイツ電子シンクロトロンにおけるProf. E. Weckert, Prof. H. Franz, Prof. W. Drubeのサポートに感謝します。ダルムシュタット工科大学のProf. R. Riedelに様々なご助言を頂きました。また東工大フロンティア研においては、若井教授との緊密な共同研究を行わせていただき、多くの示唆を頂きました。ここで紹介した研究は多くの研究者の方々との共同研究で行われました。とくに東大・幾原研究室の石川 亮 博士には原子分解能透過電子顕微鏡観察で多大なご協力をいただきました。一連の共同研究を行わせていただいた共著者の皆様方に感謝致します。

参考文献

- [1] A. Zerr, G. Miehe, G. Gerghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fueß, P. Kroll, R. Boehler: *Nature*, **400**, 340 (1999).
- [2] I. Tanaka, F. Oba, T. Sekine, E. Ito, A. Kubo, K. Tatsumi, H. Adachi, T. Yamamoto: *J. Mater. Res.*, **17**, 731 (2002).
- [3] N. Nishiyama, R. Ishikawa, H. Ohfuji, H. Marquardt, A. Kurnosov, T. Taniguchi, B.-N. Kim, H. Yoshida, A. Masuno, J. Bednarcik, E. Kulik, Y. Ikuhara, F. Wakai, T. Irifune: *Sci. Rep.*, **7**, 44755 (2017).
- [4] T.D. Boyko, A. Hunt, A. Zerr, A. Moewes: *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 097402 (2013).
- [5] I. Tanaka, G. Pezzotti, K. Matsushita, Y. Miyamoto, T. Okamoto: *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 752 (1991).
- [6] M. Schwarz, A. Zerr, E. Kroke, G. Miehe, I.-W. Chen, M. Heck, B. Thybusch, B.T. Poe, R. Riedel: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 789 (2002).
- [7] N. Nishiyama, T. Taniguchi, H. Ohfuji, K. Yoshida, F. Wakai, B.-N. Kim, H. Yoshida, Y. Higo, A. Holzheid, O. Beermann, T. Irifune, Y. Sakka, K. Funakoshi: *Scripta Mater.*, **69**, 362 (2013).
- [8] J.Z. Jiang, F. Kragh, D.J. Frost, K. Stahl, H. Lindelov: *J. Phys.: Condens. Matter.*, **13**, L515 (2001).
- [9] N. Nishiyama, K. Fujii, E. Kulik, M. Shiraiwa, N.A. Gaida, Y. Higo, Y. Tange, A. Holzheid, M. Yashima, F. Wakai: *J. Euro. Ceram. Soc.*, **39**, 3627 (2019).
- [10] N. Nishiyama, S. Kitani, Y. Ohta, E. Kulik, Z. Netriova, A. Holzheid, Z. Lences, H. Kawaji, F. Wakai: *J. Euro. Ceram. Soc.*, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.025> (2019).
- [11] A. Kuwabara, K. Matsunaga, I. Tanaka: *Phys. Rev. B*, **78**, 064104 (2008).
- [12] N. Nishiyama, J. Langer, T. Sakai, Y. Kojima, A. Holzheid, N.A. Gaida, E. Kulik, N. Hirao, S.I. Kawaguchi, T. Irifune, Y. Ohishi: *J. Am. Ceram. Soc.*, **102**, 2195 (2019).
- [13] A. Togo, P. Kroll: *J. Comput. Chem.*, **29**, 2255 (2008).
- [14] H. Sumiya, T. Irifune: *Dia. Related Mater.*, **13**, 1771 (2004).
- [15] B. Xu, J. Dong, P.F. McMillan, O. Shebanova, A. Salamat: *Phys. Rev. B*, **84**, 014113 (2011).

[2020 年 5 月 17 日受付, 2020 年 9 月 15 日受理]

© 2020 日本高圧力学会