論文特集「無機材料の合成を支える技術とその評価」——ノート——

(日本化学会誌, 1991, (10), p.1467~1468)

© 1991 The Chemical Society of Japan

マイクロ波プラズマによるガラスのオキシナイトライド化

(1991 年 3 月 30 日 受理)

井原 辰彦*・伊藤 征司郎**・木平 安治・木ト 光夫

1 緒 言

マイクロ波プラズマ(低温プラズマ)は高周波プラズマにくらべてより活性な雰囲気を提供し¹⁾, 適度な温度も加わることから無機材料の合成や表面処理への利用に適していると考えられる。このような観点から, 著者らはこれまでにマイクロ波プラズマを利用して昇華性の鉄(III)アセチルケセトンキレートから超微粒子状酸化鉄の合成²⁾や酸化チタン(IV) (TiO_2) から黒色の低次酸化チタンの合成³⁾に成功している。

一方, ガラスにおいてはオキシナイトライド化などニューガラスと呼ばれる機能性ガラスが高温熔融法やゾル-ゲル法によって調製されているが, 前者では従来の酸化物ガラスとくらべて, 熔融, 均質化のために千数百度の高温が必要, ガラスの酸化を避けるために熔融雰囲気は低酸素圧にしなければならない, 非反応性のつば材料の選択の範囲が限られているなどのつくりにくい面があるほか, 泡の発生による失透や着色が起こる。後者のゾル-ゲル法ではアンモニア雰囲気中 1000 °C 以下の比較的低温度で透明で泡のないオキシナイトライドガラスの調製が可能であるが, 乾燥時のひび割れや原料の金属アルコキシドのコストなどに問題がある。ここでは, プラズマ反応を利用した手法によってガラスのオキシナイトライド化を行ったところ, 二, 三の知見を得たので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

ガラスは特に化学的耐久性が悪いとされているリン酸塩ガラス(P_2O_5 , NaO, BaO, Al_2O_3 をモル比で 50 : 27 : 20 : 3 に配合形成した 4 成分系)を選び, 7 mm×15 mm×1 mm のサイズにそろえ, 400 grit および 600 grit の炭化ケイ素紙で表面を研磨したものをを用いた。

処理ガスとしては, 窒素およびアンモニアを用いた。これらは高圧ボンベ入りの高純度品である。

2.2 処 理 方 法

プラズマ反応装置は既報³⁾で使用したのと同じである。表面

をアセトンで洗浄した試料を石英セル (10 mm×50 mm) 内に入れ, これを石英製のプラズマ反応容器内に設置し, 容器内を減圧した。圧力が 1 mTorr 以下になるのを確認した後, 3 Torr の圧力に一定するように処理ガスの流量を流量調節バルブによって調整した。圧力が一定になったことを確認した後, 所定の時間マイクロ波 (2450 MHz) によるプラズマ状態を維持した。プラズマ照射処理は処理中の温度が試料のガラス転移点 (T_g) 以下の温度である 460 °C 一定に保たれるようにマイクロ波の出力を調整しながら行った。なお, 反応容器内の温度は反応容器の中央に挿入した熱電対によってモニターした。反応容器内の圧力が常圧のときにマイクロ波をインプットしても温度の指示は変化しないことから, マイクロ波誘導加熱による熱電対への影響はないと考えられる。サーモクロン(日油技研工業製)を用いた反応容器外壁の温度測定も行い, 熱電対による指示値と対比させたが, 反応容器外壁の方が低く, その差は 30 °C 以内であった。

3 結果および考察

まず, 図 1 に示した処理時間と, 試料の表面積とナトリウムイオンの溶出量⁴⁾から算出したナトリウムイオンの溶出速度との関係から, いずれの処理ガスを用いた場合も処理時間の増加とともに溶出速度が減少することがわかった。図 2 に示した DTA 測定より求めた T_g の値はいずれの処理ガスを用いた場合も処理時間

Fig. 1 Dissolution rate of Na^+ ion into water at 30 °C as a function of processing time

- 4) 表面処理試料を 30 °C で 3 日間蒸留水中に浸漬した蒸留水中のナトリウムイオン濃度を原子吸光分析法によって定量。

近畿大学工学部工業化学科, 729-17 東広島市高屋うめの辺

** 近畿大学理工学部応用化学科, 577 東大阪市小若江

1) 松本 修, セラミックス, 24, 444(1989).

2) 井原辰彦, 石橋 博, 伊藤征司郎, 椿 隆行, 木ト光夫, 色材, 61, 671(1988).

3) S. Ito, T. Ihara, M. Kiboku, Proc. 4th Annual Int. Conf. of Plasma Chem. and Tech., 151(1987).

Fig. 2 T_g changes as a function of processing time

の増加とともに高くなることが確認された。さらに、図3に示した体積抵抗の値は処理時間の増加とともに増加がみられた。これらの物性の変化はオキシナイトライド化を行った場合に見られる一般的な変化⁵⁾と合致している。表1は ESCA による N1s スペクトルの波形解析を行い、それぞれの成分のピーク強度をカウント数で示したものである。未処理試料でもバックグラウンドレベルではあるが N1s ピークが認められる。これは、空気を吹き込みながら試料の調製を行ったことによって導入されると判断される。プラズマ処理した試料ではカウント数の著増と低結合エネルギー側に新たなピークの出現が確認された。これらは窒素の導入量の増加と窒素原子による網目構造の発達を示唆している。処理ガラスには発泡による失透や着色は一切見られず、窒素プラズマ処理とアンモニアプラズマ処理とを比較すると、明かにアンモニアプラズマ処理の方が窒素の導入量は多く、ナトリウムイオンの溶出温度の増加に対しても溶出速度の増加の程度ははるかに軽微であった。

5) 作花済夫, “オキシナイトライドガラス”, 内田老鶴圃 (1989).

Fig. 3 Resistivity changes for NH₃ plasma treated glass as a function of processing time

Table 1 Intensity changes (cpm) of respective component peaks in N1s ESCA spectra

$E_b^a)$ / eV	Untreated	N ₂ treated	NH ₃ treated
398.5	—	635	6557
402.2	1734	949	656
403.9	519	436	458

a) E_b = binding energy.

既報³⁾では水素を用いて酸化チタンのマイクロ波プラズマ処理を行い、 γ -TiO₂O₃ や TiO などの低次酸化チタンが生成されることを見いだしたが、これはプラズマ中で生成した水素原子の酸素引き抜きによるものと考えられる。したがって、アンモニアプラズマの場合は生成した水素原子による酸素引き抜きが起こること、また、結合エネルギーから判断すると窒素分子からよりもアンモニア分子からの方が原子状窒素を生成しやすいことなどが試料中への窒素の導入を容易にしていると思われるが、窒素プラズマ処理に関しては窒化以外の影響も考慮する必要があると考えられる。

Special Articles on Technology and Its Characterization for Synthesis of Inorganic Materials—Note—

Oxynitriding of Glass by Microwave Plasma

Tatsuhiko IHARA*, Seisiro ITO**, Yasuharu KIHARA and Mitsuo KIBOKU

*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kinki University;
Takaya, Higashihiroshima-shi 729-17 Japan*

** *Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kinki University; Kowakae, Higashiosaka-shi 577 Japan*

Oxynitriding of phosphate glass was made by microwave plasma using nitrogen and ammonia gas. Changes of dissolution rate of Na⁺ ion into water, T_g and electric resistivity showed the same tendency as those appeared in general oxynitriding of the glasses. ESCA results showed that the increase of nitrogen contents on the treated glass surface was higher in the ammonia plasma treatment than in the nitrogen plasma treatment.