論文

ポリカルボシランの熱分解反応によって 合成される炭化ケイ素

川村和郎*・藤本司郎*・岩田富雄**・
山中清二**・丸山軍二郎**・尾野幹也**

(平成元年9月13日受理)

Preparation of Silicon Carbide from Pyrolysis of Carbosilane Polymer

Kazuro Kawamura*, Shiro Fujimoto*, Tomio Iwata**,
Seiji Yamanaka**, Gunjiro Maruyama** and Mikiya Ono**

*Dept. of Materials Science and Engineering,
The National Defense Academy, 1-10-20,
Hashirimizu, Yokosuka 239

**Mitsubishi Mining and Cement Co., Ltd.,
Yokoze-cho, Chichibu-gun, Saitama-ken, 368

The porous and crosslinked polycarbosilane with a powerful affinity for oxygen was obtained by the pyrolysis of polydimethylsilane in N_2 gas atmosphere. This polycarbosilane was converted to silicon carbide by heat-treating at the temperatures from 1200 to 1400°C in N_2 gas atmosphere, and quartz was formed as a by-product. The addition of polyvinyl butyral as a carbon source to polycarbosilane prevented quartz formation. The chemical analysis of silicon carbide showed that the ratio of Si to C was not theoretical but C content was larger than Si. As the temperature rose, the ratio of Si to C approached theoretical value, and free carbon content increased.

KEYWORDS: Polycarbosilane, Silicon carbide

1. 緒 言

有機物を出発原料とし、これを加熱処理して無機化することによって製造される材料の代表例は炭素材である。この手法で有機金属化合物からセラミックス材を合成する研究が1964年頃からおこなわれている¹⁾。有機ケイ素化合物であるポリカルボシランから炭化ケイ素を合成する研究は1970年代に始まっている²⁾。特に有名な合成方法は矢島プロセスとして知られ、次の工程から成る。

まず、ジメチルジクロロシランと金属ナトリウムとの

脱塩素反応によってポリジメチルシランが合成される。ポリジメチルシランは不活性ガス雰囲気中での熱重合によってポリカルボシランに変換される。ポリカルボシランは、細い糸状に成形され、200°C近傍の温度で酸化処理され不融化される。この前駆体の焼成によって炭化ケイ素連続繊維が得られる^{3)~6)}。

この製造方法はポリアクリロニトリルやピッチからの炭素繊維の製造方法とほとんど同じである。工業規模で生産されている両繊維の特性、例えば強度や弾性率を比較しても大差があるようには見えないが⁷⁾、耐酸化性は両繊維で著しく異なる。炭化ケイ素繊維は空气中1250°Cの高温に耐えることができる⁷⁾。このように炭化ケイ素繊維は炭素繊維で達成できない長所を有するために、繊維強化セラミックス(FRC)や繊維強化金属(FRM)

* 防衛大学校材料物性工学教室：〒239 横須賀市走水1-10-20

** 三菱鉱業セメント(株)セラミックス研究所：〒368 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬 2270

などの複合材としての利用が期待されている。

ポリジメチルシランに重合促進剤として少量のポリボロジフェニルシロキサンを加え、窒素ガス雰囲気中 350～400°C で熱重合させ、反応時間変化に対して得られる重合物を観察すると、低重合物は粘稠な液体状、さらに重合が進行したものは常温で脆い固体状で、この重合物はベンゼンやキシレンに可溶である。さらに重合を進めると発泡状となり、この重合物は溶媒に不溶で、加熱しても溶融しない。可溶、可融の性質を有するポリカルボシランは炭化ケイ素連続繊維の前駆体ポリマーとして利用されるために、このポリマーの熱分解過程に関するデータは多い⁸⁾。一方、最終的な重合形態である三次元構造の発泡状ポリカルボシランは利用方法が見出されていなかったために、その性質や炭化ケイ素への変換過程における構造変化に関するデータは少ない。本報告は、この最終形態の発泡状のポリカルボシランの構造上の特徴や炭化ケイ素への変換時の挙動に関して知見を得ることを目的とする。

2. 実験

2.1 試料

ジメチルジクロロシランは東芝シリコン製品 (bp. 70～71°C, 比重 1.06) を、ジフェニルジクロロシランは同社製品 (bp. 309～310°C, 比重 1.22) を使用した。金属ナトリウムは和光純薬工業製品 (化学用, 棒状) を使用した。キシレンは和光純薬工業製品を金属ナトリウムで脱水後蒸留精製して使用した。

2.2 加熱処理と物性測定

加熱処理は以下のようにしておこなった。

アルミナボートに試料の少量を採取し、管状炉を使用して窒素ガス雰囲気下 1200～1400°C の範囲で加熱処理した。最高温度での保持時間は 1 時間とした。

溶剤に可溶であるポリカルボシランの分子量はベンゼンの希薄溶液 (1～6 wt%) についてベックマン温度計を用いて凝固点降下法で次式から求め、濃度 0 に外そうした値を分子量とした。

$$M_n = K_f \cdot 1000 \cdot S / (B \cdot \Delta T_f)$$

ここで、 M_n は数平均分子量、 K_f はベンゼンのモル凝固点降下定数、 S は試料の重量、 B はベンゼンの重量、 ΔT_f は凝固点降下を示す。

IR スペクトルは日立製作所製 IR-G 型赤外分光計を使用して、KBr 錠剤法で測定した。

熱分析は島津製作所製示差熱分析装置を使用し、白金製容器に 10 mg の粉末試料をとり、窒素ガス雰囲気中で 20°C/min で昇温して熱重量分析 (TG) と示差熱分析 (DTA) を同時におこなった。

X 線回折は理学電気製回転対陰極形超強力 X 線回折装置 (ローターフレックス RU-200) を使用し、電圧 40 kV, 電流 100 mA, CuK α 線でおこなった。

密度は粉末状態の試料について、ゲイリュサック比重びんを使用して n-ブチルアルコール中、20°C で求めた。

SiC の化学分析は JIS 1096 に従った。すなわち、全ケイ素の定量は湿式分析法 (モリブデン酸ブルー法) でおこない、全炭素 (TC) および遊離炭素 (FC) の定量は堀場製作所製炭素分析装置 EMIA-110 型を使用し、燃焼赤外線吸収法 (1300°C, Sn 助燃剤) でおこなった。

2.3 ポリジメチルシランの合成

ジメチルジクロロシランからポリジメチルシランの合成、ならびにジフェニルジクロロシランからポリボロジフェニルシロキサンの合成は文献に従った⁸⁾。ジメチルジクロロシランからポリジメチルシランを合成した場合の収率は 65～70 wt% であった。得られたポリジメチルシランの C, H 分析値は C 41.08 wt%, H 10.37 wt% (計算値 C 41.30 wt%, H 10.4 wt%) であった。

2.4 ポリカルボシランの合成

ポリジメチルシランの 50～75 g をステンレス製反応容器にとり、さらに微粉末にしたポリボロジフェニルシロキサン (3.5 wt%) を加えてよく攪拌した。この反応容器を Fig. 1 に示すようにセットして、窒素ガス雰囲気下 350～370°C で熱重合をおこなった。はじめのうちは還流冷却器から連続的に液滴が落下したが、熱重合の進行に伴って液滴の落下はほとんど見られなくなった。この段階で重合物の一部を取り出した。この重合物を以下

Fig. 1 Apparatus for conversion from polydimethylsilane to polycarbosilane.

PCS-S と記す。PCS-S の分子量 (Mn) は約 1200 であった。攪拌をやめ、さらに熱重合反応を進めて (重合時間約 3 時間) 最終的な形態の発泡状のポリカルボシランを収率約 65 wt % で得た。この形態のポリカルボシランは溶剤に不溶で、加熱しても不融であった。以下この三次元構造物であるポリカルボシランを PCS-I と記す。

3. 結 果

3.1 IR スペクトル

PCS-S と PCS-I の IR スペクトルをポリジメチルシランのそれらと比較して Fig. 2 に示す。最も特徴的な変化は、ポリカルボシランの 2100cm^{-1} の Si-H 伸縮振動に帰属される吸収⁹⁾がポリジメチルシランには認められないことである。その他、ポリジメチルシランからポリカルボシランへの変化によって、 1400cm^{-1} の C-H 変角振動に帰属される吸収は減少し、 1350cm^{-1} と $1100\sim 1000\text{cm}^{-1}$ の Si-CH₂-Si の CH₂ の変角振動に帰属される吸収の強度は増加している⁹⁾。 $1100\sim 1000\text{cm}^{-1}$ は Si-O の伸縮振動も現れる領域である^{10)~12)}。 $900\sim 500\text{cm}^{-1}$ の領域では、ポリジメチルシランの場合、4 つの吸収ピークが認められる。これらの吸収は主として CH₃ 基の変角振動に帰属される。ポリカルボシランでは、これら 4 つの吸収の存在は不明瞭で、全体として 800cm^{-1} にピークを持つブロードな吸収となっている ($3450\sim 3400\text{cm}^{-1}$ と 1620cm^{-1} の吸収は KBr の IR スペクトルにも認められたので、これらの吸収の強弱について論じることはできない)。さらに PCS-S と PCS-I の IR スペクトルを比較して見ると、両者間の違いは小さい。主な変化として 1700cm^{-1} の弱い吸収があげられる。この

Fig. 2 IR spectra of polydimethylsilane (PDMS), linear polycarbosilane (PCS-S) and crosslinked polycarbosilane (PCS-I).

吸収は PCS-I には認められるが、PCS-S には認められない。この吸収の帰属としては Si-OH や C=O 結合が考え易いが、三次元化による特徴吸収であるなら、C=C 結合の吸収も考慮される。

Fig. 3 は PCS-I を $700\sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲の温度で加熱処理した場合の $1200\sim 600\text{cm}^{-1}$ の領域における IR スペクトルの変化を示す。この領域の吸収は高温処理しても最後まで残る。 700°C 処理では、 1000cm^{-1} と 800cm^{-1} とにピークを持つブロードな吸収を示す。 800°C 処理ではこれらの吸収強度は著しく減少し、 1000°C 処理ではほとんど認められなくなる。

Fig. 3 Change of IR spectrum of PCS-I with heat-treatment temperature in the range of 700 to 1000°C .

3.2 熱分析

Fig. 4 は PCS-S および PCS-I の熱分解過程を示す。DTA から、ポリカルボシランは 450°C まで連続した発熱反応であることがわかる。発熱のピークは $280\sim 410^\circ\text{C}$ と $730\sim 750^\circ\text{C}$ にある。TG からは、 200°C までにわずかな減量があり、 $200\sim 500^\circ\text{C}$ の範囲ではほぼ一定で、さらに温度が高くなると大きな減量が起こることが知られる。TG における $200\sim 500^\circ\text{C}$ のプラトーの領域は測定雰囲気敏感である。例えば、空気中の測定ではこのプラトー部分は持ち上がり、重量増加が起こる。重合度の差は DTA よりも TG において明瞭に現れている。すなわち、 200°C 以下で起こる減量は PCS-S に比べて PCS-I の方が小さい。 200°C までの減量は低分子量成

Fig. 4 DTA-TG curves for PCS-S and PCS-I in N_2 gas atmosphere.
Heating rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$,
Sample weight: 10 mg

分の蒸発によるものであり、 410°C までの減量を伴わない発熱反応は熱重合反応に起因したものであると解釈される。また、 $730 \sim 750^\circ\text{C}$ の発熱反応は Fig. 3 の IR スペクトルの変化を考慮すれば、主として水素の脱離反応によるものと考えられる。

3.3 X線回折

PCS-I を $1200 \sim 1400^\circ\text{C}$ の範囲の温度で加熱処理すると、密度 $2.46 \sim 2.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ の青紫色の光沢を帯びた黒色物が得られる。これら加熱処理物の $2\theta = 10 \sim 80^\circ$ の範囲の X 線回折を Fig. 5 に示す。これらの回折線には共通して $2\theta = 26.5^\circ, 35.5^\circ, 60.0^\circ, 71.7 \sim 71.9^\circ$ に回折ピークが現れている。回折ピークから同定される結晶系および面指数を Table 1 に示す。X 線回折結果は、PCS-I が加熱処理による無機化によって、立方晶系の β -SiC に

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of silicon carbide obtained by PCS-I heat-treated at various temperatures.

Table 1 X-ray diffraction data of silicon carbide synthesized by pyrolysis of polycarbosilane (PCS-I).

Observation 2θ ($^\circ$)	d (Å)	Assignment	
		D_{hkl} (Å)	Material
26.52	3.358	3.342 (101)	SiO_2 (Hexagonal)
35.50	2.526	2.51 (111)	SiC (Cubic)
60.02	1.54	1.54 (220)	SiC (Cubic)
71.69	1.315	1.31 (311)	SiC (Cubic)

変化していることを示す。さらに低温型石英 (SiO_2) が副成されていることも示している。

3.4 化学分析

PCS-I から得られた炭化ケイ素の Si 量, TC 量および FC 量の分析値を Table 2 に示す。Si 量は $47.48 \sim 48.31 \text{ wt}\%$, TC 量は $32.35 \sim 33.3 \text{ wt}\%$ であった。(Si + TC) 量は $80 \sim 81 \text{ wt}\%$ であるから他の成分(X)を $20 \text{ wt}\%$ 含むことになる。Fig. 5 の X 線回折線から、 SiO_2 の存在が明らかであるから、X 成分の大部分は酸素であると推定される。X 成分が酸素であるとして Si 量, (TC-FC) 量および FC 含量から求めた実験式を次に示す。

これらの実験式が示すように、PCS-I の熱分解によって合成された炭化ケイ素の Si/C 原子比は $1/1$ とならず炭素過剰であり、炭化ケイ素中には遊離炭素が存在している。加熱処理温度変化に注目すると、処理温度の上昇と共に原子比は化学量論比に近づいているが、遊離炭素量は増加するという結果を与える。

Table 2 Chemical analysis of silicon carbide synthesized by pyrolysis of polycarbosilane (PCS-I).

HTT ($^\circ\text{C}$)	Si (wt%)	TC (wt%)	FC (wt%)
1200	47.48	32.98	1.89
		33.30	1.94
			1.90
1300	47.57	32.35	3.21
		32.56	3.19
		32.86	3.23
1400	48.31	32.40	7.04
		32.35	7.38
			7.17

4. 考 察

ジメチルジクロロシランの金属ナトリウムによる脱塩素反応によってポリジメチルシランを合成した。ポリジメチルシランは嵩高の白色粉末で、各種溶剤に不溶であり、加熱しても溶融しない。空気中では炎を近づけるだけで激しく燃え、易燃焼性を示す。ポリジメチルシランに重合促進剤としてポリボロジフェニルシロキサン少量を添加して、窒素ガス雰囲気中で 350～370℃ で熱重合すると無色透明のポリカルボシランに変換される。その際、重合の程度によって PCS-S や PCS-I が得られる。低重合物に属する PCS-S と高重合物の PCS-I との IR スペクトルを比較しても、両スペクトルは Fig. 2 に示すようにほぼ一致するから、PCS-I を構成する三次元架橋構造の単位構造は低重合物のそれと異なるものではないと言える。

本研究で合成した PCS-I の IR スペクトルには Si-OH 結合や C=O 結合の存在が示唆され、また X 線回折線からは SiO₂ の存在が確認された。PCS-I は、重合反応が高度に進行した場合に生成する三次元架橋構造を有する重合物であって、空気中で加熱して不融化处理をおこなったものではない。従って、PCS-I の構造中に酸素が存在することが問題である。酸素は重合促進剤として加えたポリボロジフェニルシロキサンに含まれる。しかし、ポリボロジフェニルシロキサンの使用量は少量であるから、PCS-I に存在する酸素は PCS-I を空気中で取り扱う時にも入ってくると考えられる。PCS-I が酸素と容易に反応することは空気中での加熱処理によっても確認される。例えば、PCS-I を空気中 200℃ で加熱したら速やかに発火してゆっくりと燃えた。PCS-S では発火現象は見られなかった。PCS-I は発泡状であるという形態にもよるが、PCS-S よりも構造的に活性度が高いと推定される。そして常温下でも空気中の酸素と容易に反応すると考えられる。

PCS-I に炭素源としてポリビニルブチラールやポリブタジエンやピッチを少量添加して粉碎し、この混合物を加熱処理し、得られた黒色物の X 線回折をおこなうと、Fig. 6 に示すように $2\theta = 26.5^\circ$ のピークは消失する。すなわち SiO₂ の生成が抑制される。この場合では、ポリカルボシラン中の酸素原子は添加された炭化水素化合物と反応して CO や CO₂ となって除かれると解釈される。

ポリジメチルシランからポリカルボシランへの熱分解変換反応は次のように表わされている¹³⁾。

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of silicon carbide obtained by PCS-I added polyvinyl butyral and heat-treated at various temperatures.

ここで、R₁, R₂は H, CH₃を示す。熱分解反応は、まず Si-Si 結合の切断によって開始され、このラジカルがメチル基 (−CH₂・ + H) と反応することによって重合反応が進行すると説明されている。このメカニズムに従えば、ポリジメチルシランの構造単位にはメチル基 2 個と Si-Si 結合が 2 箇所存在するから活性位置が 4 箇所存在する (・CH₂-Si-H₂C・) ことにより、二次元構造体よりも三次元架橋構造体を形成し易いことがわかる。従ってポリカルボシランを合成する場合、一定分子量の線状構造物を得るには重合条件の厳密なコントロールが必要である。これに対して三次元架橋構造物とする場合では合成は容易である。ポリカルボシランの加熱処理による無機化は、Fig. 3 の IR スペクトルや Fig. 4 の熱分析結果から、800℃以上の処理で起こると言える。さらに、Table 2 の化学分析値や X 線回折結果から、1200℃処理で十分に炭化ケイ素に変換されることがわかる。しかし、Si/C 原子比は 1/1 でなく炭素が過剰である。炭素が過剰であることは、例えば Si-C-C のような結合が存在していることを示唆する。有機ケイ素化合物の熱分解による炭化ケイ素の合成は一種の濃縮反応と考えることができ、加熱処理温度が低い程、過剰の炭素が架橋構造中に乱雑に組み込まれていると推定される。

ポリカルボシランから製造される炭化ケイ素繊維の強度は 1200℃ 近傍の処理温度で最高で、1400℃ 以上で急激に減少することがわかっている⁸⁾。この原因は構造中に含まれる酸素の離脱と結晶化による構造変化に起因すると考えられている。本研究結果は、強度低下が遊離

炭素の増加にも原因するのではないかという示唆を与える。

5. ま と め

ジメチルジクロロシランからポリカルボシランを合成し、これを窒素ガス雰囲気下で熱分解して発泡状のポリカルボシランを得た。このポリカルボシランを 1200 ~ 1400 °C で加熱処理して炭化ケイ素とした。この一連の熱分解過程を検討することによって、次の内容が明らかになった。

(1) 発泡状ポリカルボシランは構造的に活性で、常温で空気に触れることによって容易に酸化される。

(2) このポリカルボシランを 1200 ~ 1400 °C で加熱処理することによって炭化ケイ素が得られるが、Si / C モル比は化学量論比でなく炭素が過剰である。加熱処理温度の上昇に伴って Si / C モル比は化学量論比に近づくが、フリーカーボン量は増加する。特に 1400 °C 処理ではフリーカーボン量の増加が著しい。

(3) ポリカルボシランの加熱処理によって SiO₂ が副成するが、あらかじめ炭素源としてポリビニルブチラールやピッチを少量加えて加熱処理すると、SiO₂ の生成は抑制される。

終わりに、文献などで御厚意をいただいた大阪府立大学の岡村清人教授、東京工業大学工業材料研究所の山田恵彦博士に感謝の意を表する。

文 献

- 1) P.G. Chantrell, P. Popper, "Special Ceramics 1964", Academic Press, New York (1965) p. 87.
- 2) W. Verbeek, U.S. Pat. 3853567 (19749).
- 3) S. Yajima, J. Hayashi and M. Omori, *Chem. Lett.* **931** (1975).
- 4) S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi and M. Omori, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 324 (1976).
- 5) S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori and K. Okamura, *Nature* **261**, 683 (1976).
- 6) 矢島聖使他, 特開昭 51-130324, 51-126300.
- 7) 岡村清人, 化学工業 **65**, 65 (1983).
- 8) 岡村清人, "炭化ケイ素材料", シーエムシー (1985) p. 22.
- 9) W.A. Kriner, *J. Org. Chem.* **29**, 1601 (1964).
- 10) M. Pecottignies, J. Phalippou and J. Zarzycki, *J. Mater. Sci.* **13**, 2605 (1978).
- 11) R. Hanna, *J. Am. Ceram. Soc.* **48**, 595 (1965).
- 12) H.W. van der Marel and H. Beutelspacher, "Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures", Elsevier Scientific Publishing Co., New York (1976) p. 57.
- 13) Y. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi and M. Iimura, *J. Mater. Sci.* **13**, 2569 (1978).