

R1426

白色発光性 Si-O-C(-H) セラミックスにおける炭素近傍原子配置の解析

Local atomic structure analysis of carbon in white PL Si-O-C(-H) ceramics

成澤 雅紀^a, 山中 恵介^b, 光原 圭^b, 小川 雅裕^b, 外薮 洋樹^a, 岩瀬 彰宏^a, 太田 俊明^b
Masaki Narisawa^a, Keisuke Ymanaka^b, Kei Mitsuhara^b, Masahiro Ogawa^b, Hiroki Hokazono^a, Akihiro
Iwase^a, Toshiaki Ohta^b

^a大阪府立大学大学院工学研究科, ^b立命館大学 SR センター

^aGraduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, ^bSR Center, Ritsumeikan University

高架橋シリコン樹脂微粒子の水素脱炭焼成によって得られる白色 Si-O-C(-H)セラミックス中の C K-吸収端に対して、XANES 測定を行った。どのサンプルでも 285、287、289、291eV に鋭いピークが観測され、さらに 295 eV にブロードな吸収ピークが見られる。特に大きな変化は 700 から 800°C の焼成温度範囲で現われ、700°C 以下の低温脱炭物では 287 eV のピークが強く表れるのに対し、800°C 以上での脱炭焼成では、287 eV のピークが顕著に減少するとともに、289 eV に鋭い吸収ピークが現われる。また 1100°C 水素脱炭焼成物に関して、そのスペクトルを Ar 雰囲気下焼成物および CO₂ 雰囲気下焼成物と比較検討した。

C K-edge XANES spectra of white Si-O-C(-H) ceramics, which were synthesized by decarbonization pyrolysis of densely cross-linked silicone particles, were measured. All the XANES spectra showed fine structures with peaks at 285, 287, 289, 291 eV. In addition, broad absorption peaking at 295 eV was observed at a relatively far edge region. Substantial changes in spectrum feature were observed in the temperature range of 700-800 °C. Intensity of the peak at 287 eV was strong below 700 °C, whereas the peak at 289 eV became strong appears 800 °C. At the pyrolysis temperature of 1100 °C, C K-edge XANES spectra of the products obtained not only in H₂ but also in Ar or CO₂ were analyzed.

Keywords: Silicon oxycarbide, C K-edge XANES, Decarbonization, Organic-Inorganic conversion

背景と研究目的: ネットワーク構造を有するシリコン樹脂、もしくはケイ素系アルコキシド縮重合物の焼成によって合成される Si-O-C セラミックスは耐熱コート、強化繊維、焼結用バインダーなど、主として安価な耐熱性セラミックス分野で研究が行われてきた。一方近年、余剰炭素を低減し、白色性を高めた Si-O-C セラミックスが CVD 法や前駆体法によって合成され、蛍光特性等についての研究が進められている。大阪府立大学の研究グループでは水素雰囲気下での脱炭焼成を適用することによって、可視光下で白色を呈する低炭素 Si-O-C(-H)セラミックスの合成に成功した[1]。しかしながら、焼成物のアモルファス性は極めて高く、そのネットワーク構造について情報を得ることは現在でも困難な課題である。

焼成物が励起下において本質的に高い発光性を持つことから、ラマンスペクトルによるアプローチは不可能であり、また核スピンの緩和時間が長大であることから、²⁹Si NMR シ

グナル強度も極めて微弱となる[2]。また FTIR スペクトルでは、Si-O 結合の情報が鮮明に表れる一方、双極子モーメントの小さな Si-C 結合の情報は、副次的にしか得られない、などの問題がある。昨年度我々は立命館大学 SR センターのビームラインを用いて、水素脱炭物について Si K-edge XANES スペクトルの解析を行い、脱炭焼成中に進行する Si-O 結合と Si-C 結合の再配列過程に関して半定量的情報を得られる点において、有効性が高いことを見出した[3]。本研究においては、さらに進んで、これまで情報を得難かった系内の炭素原子近傍の原子配置についての手がかりを得るために、様々な温度、雰囲気下で焼成された Si-O-C(-H)アモルファスセラミックスについて、C K-edge XANES スペクトルの取得、解析を行った。Si K-edge XANES スペクトルによる解析を補完する手段として期待される。

実験: シリコン微粒子 (トスパール 120) から、脱炭保持温度を 700、800、900、

1000、1100℃として水素雰囲気中で試料を調製し、それぞれ S800、S900、S1000、S1100 と名付け、XANES 測定に供した。また同じ前駆体をアルゴン流通下、1100℃焼成を行ったものを Ar1100、一旦二酸化炭素雰囲気中で 800℃焼成し、さらに Ar 雰囲気中で 1100℃焼成を行ったものを CO₂ 1100 として、測定に供した。C K-吸収端の XANES 測定は立命館大学 SR センター BL-2 で実施した。評価モードには全電子収量法 (TEY) を採用した。

結果、および、考察： Fig. 1 に前駆体と S700–1100 の計 6 種類の試料の C-K 吸収端 XANES スペクトルを示す。前駆体自体は 285、287、291 eV に鋭いピークを示す。700℃脱炭時においては、上記の三つに加えて 289 eV に微弱なピークが現われ、さらに 800℃脱炭においては、287 eV のピークがほぼ消失し、289 eV のピークのみが残る。また 800℃以上では、エッジから遠い 295 eV 以上の領域において全体的に吸収強度が増大する傾向が認められる。同試料の FTIR スペクトル測定結果から考えて、287 eV ピークの消失は前駆体中の Si-CH₃ 基の消失に対応しているものと考えられる。このようなメチル基の消失は、その一方で Si-O-C ネットワークの中に取り込まれた無機炭素の増加をもたらす可能性が高い。289 eV のピークはこのような無機炭素、あるいは CSi₃H などに帰属することが合理的と思われる。

Si-O-C セラミックス中に存在する無機炭素については、Si-C 結合を構成する sp³ 炭素とフリーカーボンドメインを構成する sp² 炭素とが混在した状態であることが知られている[4]。H₂ 雰囲気焼成は、系内のフリーカーボンを除去し、sp³ 炭素の相対的な量を増やす一方、CO₂ 雰囲気焼成では、sp³ 炭素量の低下と sp² 炭素量の増加をもたらされることが、元素分析結果などから示唆されている。

Fig.2 に Ar 1100 (組成: SiO_{1.87}C_{0.37} H_{0.03}) と CO₂ 1100 (組成: SiO_{1.97}C_{0.54} H_{0.07}) の C K-edge XANES スペクトルを、H₂ 1100 (組成: SiO_{1.54}C_{0.26} H_{0.12}) と比較した結果を示す。1100℃焼成物では組成や外観 (色、蛍光性) が異なるにもかかわらず、XANES スペクトルも互いに似通っており、雰囲気の効果はほとんど見られなかった。これらの Si-O-C(-H) 焼成物においては、粒子表面がシリカ膜で被覆され、内部を保護していることが、粒子に関する XPS 測定から以前に示唆されている。元素分析結果が粒子全体の組成を表わしてい

るのに対し、今回の条件で得られた XANES スペクトルは、得られた粒子表面の情報を選択的に反映し、粒子内部の炭素に関する情報を十分に与えていない可能性が考えられる。

文 献

- [1] M. Narisawa et. al, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **85**, 724-726 (2012).
- [2] A. H. Tavakoli et. al, *J. Am. Ceram. Soc.*, **98**, 242-246 (2015).
- [3] M. Narisawa et. al, *Memories of the SR Center Ritsumeikan University*, **No. 16**, 149-151 (2014).
- [4] A. Saha et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 2188-2195 (2006).

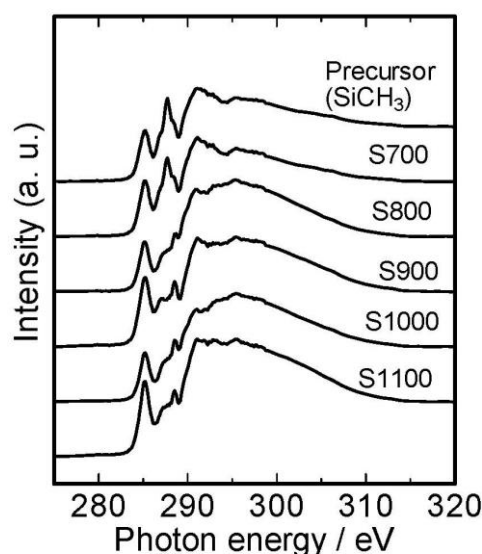


Fig. 1. C-K edge XANES spectra of white Si-O-C(-H) ceramics and reference samples.

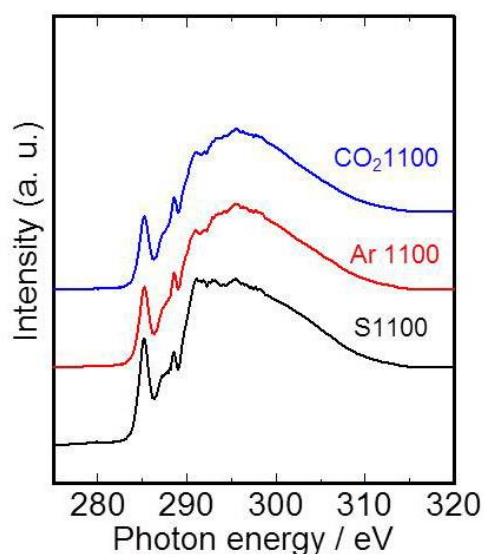


Fig. 2. C-K edge XANES spectra of white and black Si-O-C(-H) ceramics.