

用語解説(7)

『無機材料-ファインセラミックス』

- h BN (Hexagonal Boron Nitride 六方晶窒化ほう素)¹⁾
- r BN (Rhombohedral Boron Nitride 菱面体晶窒化ほう素)
- c BN (Cubic Boron Nitride 立方晶窒化ほう素)²⁾
- w BN (Wurtzite-type Boron Nitride ウルツ鉱型窒化ほう素)

いずれも BN であるが、結晶構造が異なる。BN は III-V 化合物であるが、機械的性質と結晶構造は炭素とよく似ている。常圧下で安定なものは黒鉛によく似た結晶構造の層状化合物であり、これには二層周期で六方晶系に属する h BN と三層周期で菱面体晶系に属する r BN とが知られている。これに対し、高圧安定相にダイヤモンドに対比される立方晶系の c BN とウルツ鉱型六方晶系の w BN とがある。h BN は潤滑性があることなど機械的性質は黒鉛に似ているが、極めて良い絶縁体で、透明であり、誘電率、誘電損失が小さい。焼結体は、絶縁性焼結体としては極めて大きい熱電導率を示し、熱衝撃に対しても強い。また、種々の高温溶融媒体に耐食性を示し、耐酸化性において黒鉛より優れ、分解温度が 2300°C (窒素 1 気圧下) と高い。これらの優れた特性により、h BN は高温高真空下での絶縁材、構造物、ろつば材等として他に代え難い用途をもつ。r BN はその結晶構造の類似性から h BN と同様な性質をもつと考えられるが、実用化されていない。

c BN はダイヤモンドに次ぐ硬さをもちながら、高温で鉄系金属との反応性が小さいため、ダイヤモンドでは、できなかった鉄系金属の切削加工が可能であり急速に普及しつつある。市販の c BN 結晶は通常 {111} 及び { $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ } 面からなる 8 面体又はその双晶で、粒径は数百ミクロン以下である。c BN は大きなバンドギャップ (~8 eV) をもつ絶縁体である。極性結晶 (F_{43m}) であり圧電性がある。硬くて音速が大きいなどの性質から超音波弾性表面波素子などへの応用も考えられる。熱伝導率はダイヤモンドに次いで高く、耐熱、耐熱衝撃性はダイヤモンド以上である。w BN は微結晶のみが得られ、c BN と同様に研削材として用いられている。(佐藤)

*1) 石井正司: セラミックス, 5, 467 (1970).
 2) 遠藤 忠: 固体物理, 16, 305 (1981).

PBN (Pyrolytic Boron Nitride 熱分解窒化ほう素)*

BN 成型体の一種である。熱分解により析出せしめた BN で、層面方向に配向した結晶格子の乱れた h BN 微結晶からなり、h BN 焼結体と比べて高密度 (97%) 高純度で、機械的強度が大きいなど、諸性質がすぐれている。GaAs 結晶育成用のつば等に用いられている。(佐藤)

* M. Bashe and D. Schiff: Mater. in Design Eng., Feb,

78 (1964).

LaB₆ (Lanthanum hexaboride, 六ホウ化ランタン)*

6 個のホウ素原子が正 8 面体を作り、この正 8 面体が単位となって立方体を作る。LaB₆ はこの立方体の中心に La 原子を置く CaB₆ 型結晶構造をもつ人工結晶であり、天然には存在しない。LaB₆ は低い仕事関数 (2.6 eV) をもち、高融点 (2170°C)、高硬度 (2770 kg/mm²) の二元化合物である。最近 LSI 加工用の微細加工機や高性能の電子顕微鏡の電子源として単結晶が使われている。従来のタングステン・フィラメントと比較して一桁高い輝度と約一桁長い寿命をもっている。熱電子源としての LaB₆ の特徴は次の通りである。

(1) 低い仕事関数のわりに蒸発速度が遅いために、タングステンに比較して同じ蒸発速度で 2~3 桁高い放射電流が得られる。

(2) 電気的に良導体 (比抵抗 8.9 μΩ·cm, 室温) なので、高密度の電子ビーム (10 A/cm² 以上) を得ることも容易である。

(3) 1600°C の動作温度で化学量論比の化学組成で蒸発し、その表面組成は変化しないため、放射電流も安定である。

(4) LaB₆ 表面に形成される酸化物の蒸気圧は、LaB₆ の蒸気圧よりも数桁高いため、10⁻⁶ Torr の真空でも 1600°C の温度により清浄表面に近い状態が実現する。また、このことの原因するが LaB₆ 電子銃は大気に露出した後に、10⁻⁶ Torr の真空中で 1600°C で加熱するだけで電子を放出する性質をもっている。

LaB₆ 粉末は La₂O₃ をホウ素 (B) や B₂C で還元して作る。電子銃としては粉末を焼結して使用方法と、更に、この焼結体を高周波誘導加熱浮遊帯域法 (又はフラックス法) により単結晶化して使用方法がある。単結晶 LaB₆ は純度が高いこと、電子放射の異方向性が最大限利用できることから電子源として広く使用されている。(大島)

* 1) 大島忠平, 青野正和: 真空, 24, 287 (1981).
 2) 萩原俊俊, 黒田剛司: 超 LSI 微細加工技術開発, P. 1.

SiC (Silicon Carbide 炭化ケイ素)*

炭化ケイ素は人工的に合成される共有結合性の強いセラミックスである。Thomas Edison の助手であった E. G. Acheson がダイヤモンドを合成しようとしてアーク用炭素電極に付着した炭化ケイ素の結晶を得たのが最初だとされている。Moissanite という六方晶炭化ケイ素の鉱物も発見されているが、天然に原料を期待できない。

炭化ケイ素は多形現象を示す結晶の代表でもある。α-SiC には 2H, 4H, 6H, 15R... (H は六方晶系, R は菱面体晶系を示す) などがあり、β-SiC は、ダイヤモンド構造をした等軸晶系である。その組合せは無限に考えられるが、現在までに見つかっている多形の数は、おおよそ 150 にもおよぶ。

本来の SiC の色は β-SiC は黄色、α-SiC は無色の透明結晶であるが、不純物が入ると、青、緑、灰色などに着色する。黒色の炭化ケイ素は不純物の多い結晶である。屈折率は高く約 2.64~2.68, 比重は 3.2, 硬度はダイヤモンド, 立方晶窒化ホウ素, 炭化ホウ素に次いで硬い (モース硬さ 9.2~9.3)。熱伝導率は 0.1~0.4 W/cm°C とセラミックスの中では高く、熱膨張率は (4~5) × 10⁻⁶ cm/cm°C と低いので耐熱衝撃性は高い。さら

TECHNICAL TERMS (7)

に 1400°C 付近まで炭化ケイ素の機械的強度は下がらないので、超合金をしのぐ高温構造材料としての応用が検討されている。

大気圧中では 2400°C 付近で分解し、35 気圧下では 2830°C 付近で分解溶解する。化学的にも安定であるが、アルカリ溶融塩には溶ける。1000°C 以下では空気中でも酸化は進行しないが、水蒸気等の雰囲気により酸化に対する抵抗は大きく変わる。

電気的には半導体であり、バンドギャップは 2.3 eV~3 eV と大きく、青色発光素子として使える。SiC のバリスター効果は有名である。

以上のような優れた性質をもつ SiC は機械材料、高温材料、高温構造材料、電気材料、原子炉材料などへの適用が期待されている。(木島)

* H. K. Henisch and R. Roy: "Silicon Carbide", (Pergamon Press, New York, 1969). (published as a Special issue of the MATERIALS RESEARCH BULLETIN).

アパタイト (Apatite リン灰石)*

リン酸カルシウム的一种である。合成アパタイトは蛍光体などの工業材料として広く使用されている。近年、バイオマテリアル (生体材料) 新素材としての用途も開発され、その優れた特性に強い関心もたれてきた。

アパタイトは一般には $M_{10}(ZO_4)_6X_2$ (M : 1~3 価陽イオン, Z : 3~7 価陰イオン, X : 0~3 価陰イオン) の基本組成をもつ六方晶系、空間群 $P6_3/m$ に属する結晶化合物群の総称であるが、単にアパタイトといえば代表的なフッ素アパタイト ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, 正式には $Ca_5F(PO_4)_3$) や水酸アパタイト ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, 正式には $Ca_5(OH)(PO_4)_3$) のように $M=Ca$, $Z=P$ の $CaO-P_2O_5$ 系をさす場合が多い。呼び名も、たとえば水酸アパタイトは、正式には水酸化トリス (リン酸) 五カルシウムであり、他に水酸化アパタイト、ヒドロキシアパタイト、ヒドロキシアパタイトがある。アパタイト組成にはノンストイキオメトリ (非化学量論性) という特徴があり、その一般示性式は

$Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x} \cdot n H_2O$; $x=0-1$, $n \approx 0-2.5$ のように表わされる。

フッ素アパタイトはリン鉱石の主成分としてリン・リン酸塩製造の唯一の工業的資源となっている。家庭用昼光色蛍光灯のほとんどには乾式固相反応により合成されたフッ素・塩素固溶アパタイトを Sb^{3+} と Mn^{2+} とで 2 重付活したハロリン酸カルシウム蛍光体と呼ばれるアパタイトが塗布されている。

水酸アパタイトは生体硬組織 (歯骨・結石) の主構成物質のモデルとして石灰化現象に極めて深い係わりをもつ。合成水酸アパタイトは、従来からのステレン系ポリマーの重合助剤やラシヒ法によるフェノール合成触媒などの工業用途に加えて、最近とくに注目されているのが生体関連用途である。プラスチック、金属、セラミックスなどの各種素材のなかで合成水酸アパタイトが特異的に優れた生体親和性を有することが分かってきて、人工歯根、人工骨、骨欠損部フィラーなどのバイオセラミックス新素材としての実用化が進んでいる。他に生体高分子 (タンパク質、核酸など) の分離・精製用クロマトグラフィー吸着剤、歯磨用添加剤、食品添加剤、湿度センサとしても利用される。吸着剤としての水酸アパタイトは有機物に対してはほとんどラングミュア型の表面吸着をする。無機イオンに関しては、 Ca^{2+} が種々の主に 2 価金属イオンによって、 OH^- は陰イオンとくに F^- によって、イオン交換されやすく、排水あるいは生体浄化用の吸着剤としての検討が行われている。水酸アパタイトの合成は、通常、固相反応、水熱反応、沈殿反応、加水分解反応のいずれかで行われる。前 2 者では Ca/P モル比=10/6 ($X=0$) のアパタイトのみが、後 2 者では普通は $Ca/P=1.50 \sim 1.67$ ($X=0 \sim 1$) のものが得られる。工業的には後 2 者が採用されている。(門間)

* 1) 門間英毅: 触媒, 27, 237 (1985).

2) 金澤孝文, 梶垣高士, 門間英毅: セラミックス, 10, 461 (1975).

用語解説委員会

池田雄二, 大島忠平, 副島啓義, 山嶋和夫, 馬場寛良,
(五十音順)