気相反応法による SiC-Si₃N₄ 系複合粉体の合成

北條純一・前田英明*・加藤昭夫

(九州大学 工学部 応用化学科)
*現在：三井鉱山(株)

Preparation of Composite Particles of SiC-Si₃N₄ System by Vapor Reaction Method

Junichi HOJO, Hideaki MAEDA* and Akio KATO

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University)
10-1, Hakozaki 6-chome, Higashi-ku, Fukuoka-shi 812
*Now with Mitsui Mining Co., Ltd.

The formation of SiC-Si₃N₄ composite particles by the vapor phase reaction of Si(CH₃)₄-NH₃-H₂ system at 1200°C was investigated with emphasis on the effect of mixing temperature of Si(CH₃)₄ and NH₃ streams. Powders produced were amorphous. When Si(CH₃)₄ was mixed with NH₃ in a low temperature zone below 900°C, the particle size was 0.05 to 0.07 μm and decreased with an increase in NH₃ concentration. When the mixing temperature was 1100°C, the particle size was nearly 0.02 μm regardless of NH₃ concentration. The amorphous powders crystallized into β-SiC and α-Si₃N₄ (partially including β-Si₃N₄) by the heat treatment at 1550°C in Ar-N₂ atmosphere. The crystallized phase from amorphous powder produced in low temperature mixing was SiC phase, SiC-Si₃N₄ composite and Si₃N₄ phase depending on the NH₃ concentration used, among which the composite particles had hybrid structure consisting of Si₃N₄ core and SiC shell. On the other hand, SiC-Si₃N₄ composite particles were obtained even at a high NH₃ concentration in high temperature mixing, and they consisted of SiC core and Si₃N₄ shell. The following formation processes of composite particles in the vapor phase reaction were proposed: in low temperature mixing (T_m=700°-900°C), nitride particles were produced at first by the reaction between Si(CH₃)₄ and NH₃ immediately after the mixing and then carbide layer deposited on their surfaces from the unreacted Si(CH₃)₄, while in high temperature mixing (T_m=1100°C), Si(CH₃)₄ polymerized and decomposed into SiC particles in a low temperature zone and then the SiC particles were nitrided with NH₃ in a high temperature zone.

[Received July 14, 1986]

Key-words : Silicon carbide, Silicon nitride, Ceramic composite, Vapor phase reaction, Fine particles

1. 緒 言

高温強度および熱伝導率が高い炭化ケイ素 (SiC) と熱膨張率が低い窒化ケイ素 (Si₃N₄) の複合化により、強度および耐熱衝撃性に優れた高温構造材料が期待できる。実際、Lange¹⁾ は、SiC と Si₃N₄ の粉体混合物の加圧焼結体について、Si₃N₄ 単味の焼結体に比べて、高温強度と熱伝導率が高くなることを報告している。また、ケイ素粉体と有機ケイ素ポリマーを用いた反応焼結により、耐熱衝撃性の高い SiC-Si₃N₄ 複合体が製造されている²⁾。この複合体の焼結原料に微細な SiC-Si₃N₄ 系複合粒子を用いれば、SiC, Si₃N₄ 両相が高分散化した焼結体の製造が可能となる。高純度の非酸化物微粉体の合成には気相反応法が適しており、最近、含窒素有機ケイ素化合物の気相熱分解による SiC-Si₃N₄ 複合粉体の合成例も見られる³⁾。

本研究では、テトラメチルシラン (Si(CH₃)₄) とアンモニアの気相反応による SiC-Si₃N₄ 系複合粉体の合成を行い、反応条件と粉体特性の関係を調べ、複合粒子の構造ならびに生成機構について検討した。

2. 実験方法

2.1 原料

Si(CH₃)₄ は市販品 (チッソ製) をそのまま用いた。NH₃ は固形の KOH カラムを通して脱水した。H₂ と N₂ は活性化銅カラム (180°~200°C) を通して脱酸素し、シリカゲルカラムと液体窒素トラップで乾燥を行った。Ar は活性化銅での脱酸素ののち、シリカゲルとドライアイス-エタノールトラップで乾燥した。

2.2 気相反応

気相反応は流通法 (1 atm) で行った。反応装置を図 1 に示す。反応管には再結晶アルミナ管を用い、SiC 抵抗炉で加熱した。反応管内の温度分布を図 1 に示している。

Si(CH₃)₄ は蒸発器から H₂ で運び、反応管内で NH₃-H₂ 混合ガスと混合した。反応ガスの混合温度を次のように Si(CH₃)₄ または NH₃ の導入管先端の位置で調節した。

(1) 混合温度 ≤ 900°C : Si(CH₃)₄ を細管で高温部へ導入

Fig. 1. Reaction apparatus and temperature distribution in reactor.

1: $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ evaporator (0°C), 2: Recrystallized alumina tube (i. d. 22 mm), 3: Pt/Pt-Rh (13%) thermocouple, 4: Collecting flask (1 l), 5: SiC resistance furnace (length 40 cm), 6: Inlet tubes for $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ and NH_3 .

(2) 混合温度 $=1100^\circ\text{C}$: NH_3 を細管で高温部へ導入

反応温度(炉中央温度)は 1200°C とした。生成粉体は反応管出口のフラスコに自然沈降させて捕集した。

2.3 生成粉体の熱処理

生成粉体は非晶質であったので、 $\text{Ar}-\text{N}_2$ 気流中、 1550°C で熱処理して結晶化させた。試料容器はアルミナポートで、粉体はペレット(直径10 mm, 厚さ1~2 mm)に成形して熱処理した。

2.4 生成物の分析

生成粉体の粒子形態は透過型電子顕微鏡で観察した。電子顕微鏡写真から粒径を測定した。X線回折には $\text{Co K}\alpha$ 線を用いた。酸化燃焼法により、発生 CO_2 量から炭素量を、残渣の SiO_2 量からケイ素量を求めた。窒素量は溶融 NaOH を用いたケルダール法で測定した。これらの化学分析の物質収支不足分を酸素量とした。赤外吸収スペクトルは KBr 錠剤法で測定した。

熱処理粉体は走査型電子顕微鏡で観察した。X線回折により熱処理後の結晶相を調べた。結晶相の定量は NaCl を用いた内部標準法で行い、 $\beta\text{-SiC}(220)$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4(201)$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(200)$, $\text{NaCl}(200)$ の各回折ピークを使用した。熱処理粉体の酸素酸化特性を熱天秤で測定した。

3. 結果と考察

3.1 生成粉体の特性

生成粉体はすべて非晶質であり、粒径が $0.01\sim0.1$

μm の球状粒子からなっていた。生成粉体の電子顕微鏡写真を図2に例示している。図3に反応ガスの混合温度および NH_3 濃度による生成粒子径(個数平均径)の変化を示す。粒径は、混合温度が $700^\circ\sim850^\circ\text{C}$ では約 $0.05\mu\text{m}$ であり、混合温度 900°C では約 $0.07\mu\text{m}$ に増加する。また粒径は、 900°C 混合の場合は NH_3 濃度の増加により減少するが、 1100°C 混合では NH_3 濃度によらず約 $0.02\mu\text{m}$ である。化学分析による N/Si 原子比と C/Si 原子比は、混合温度 900°C , $[\text{NH}_3]=4\sim10\text{ vol}\%$ では $\text{N}/\text{Si}\approx 1.5$, $\text{C}/\text{Si}\approx 0.2$ と窒素量が多いが、混合温度 1100°C , $[\text{NH}_3]=3\sim24\text{ vol}\%$ では $\text{N}/\text{Si}=0.3\sim0.5$, $\text{C}/\text{Si}\approx 0.7$ と炭素量が増加した^{*1)}。

Fig. 2. Electron micrograph of as-produced particles. Reaction temperature $=1200^\circ\text{C}$; mixing temperature of $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ and NH_3 streams $=800^\circ\text{C}$; total gas flow rate $=1\text{ l/min}$; $[\text{Si}(\text{CH}_3)_4]=1\text{ vol}\%$; $[\text{NH}_3]=1\text{ vol}\%$.

Fig. 3. Dependence of particle size (number mean diameter) of as-produced powder on the mixing temperature (T_m) of $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ and NH_3 streams and the concentration of NH_3 . Reaction temperature $=1200^\circ\text{C}$; total gas flow rate $=1\text{ l/min}$; $[\text{Si}(\text{CH}_3)_4]=1\text{ vol}\%$.

*1) 生成粉体は不純物酸素を含むが、これは空気中の粒子表面の酸化によると考えられる。これらの原子比は、表面酸化層を $\text{Si}(\text{OH})_4$ と仮定し⁴⁾、この酸素と結合した Si を除いた原子比である。

Fig. 4. IR absorption spectra of as-produced powder. (I) T_m =room temp.; $[\text{NH}_3]$ =3 vol%, (II) T_m =800°C; $[\text{NH}_3]$ =1 vol%, (III) T_m =1100°C; $[\text{NH}_3]$ =24 vol%, (IV) T_m =1100°C; $[\text{NH}_3]$ =5 vol%, (V) T_m =room temp.; $[\text{NH}_3]$ =0. The other conditions are the same as in Fig. 3.

生成粉体の赤外吸収スペクトルを図4に示す。700～1200 cm^{-1} に見られるブロードな吸収ピークは Si_3N_4 結晶の Si-N 結合または SiC 結晶の Si-C 結合の伸縮振動に対応している。後述の熱処理によって生成する結晶相は、(I) では Si_3N_4 相、(II)～(IV) では SiC 相と Si_3N_4 相の複合体、(V) では SiC 相であった。図4より非晶質の生成粉体も Si_3N_4 や SiC の結晶と類似の結合構造をもっていることがわかる。

3.2 熱処理後の結晶相

生成粉体の熱処理は Ar-N_2 (75%) 気流中^{*2)}、1550°Cで行った。結晶相は β -SiC および α - Si_3N_4 (一部 β - Si_3N_4 を含む) であった。図5に粉体の合成条件と熱処理後の結晶相の関係を示す。 NH_3 濃度が 1 vol% で合成した試料からの結晶相は、混合温度が 900°C では β -SiC のみであるが、混合温度が 700～850°C では α - Si_3N_4 を約 30 wt% 含む複合粉体を得られた。混合温度が 900°C 以下で NH_3 濃度を増すと、熱処理後の結晶相は α - Si_3N_4 のみとなった。一方、1100°C 混合で合成した試料では、高 NH_3 濃度でも SiC- Si_3N_4 複合粉体を得られた。ただし、次に述べるように、本実験の熱処理条件下では粉体の結晶化率は 100% に達していない。

*2) Ar 中の熱処理では Si が生成したので、 Ar-N_2 雰囲気を用いた。 N_2 分圧 0.75 で複合粉体中の SiC の窒化や Si_3N_4 の分解が起こらないことを確かめている。

Fig. 5. Relationship between the preparation conditions of particles and the variety of crystallized phase after heat treatment. The conditions of particle formation are given in Fig. 3. Heat treatment—Temperature=1550°C; time=1-4 h; atmosphere= Ar-N_2 (75%).

Fig. 6. Crystallinity and phase composition of heat-treated powder as a function of time during the heat treatment of amorphous powder produced at T_m =800°C and $[\text{NH}_3]$ =1 vol%. The conditions of heat treatment are given in Fig. 5.

図6に混合温度 800°C、 NH_3 濃度 1 vol% で合成した複合粉体の結晶相の熱処理時間による変化を示す。時間とともに β -SiC と α - Si_3N_4 の生成量が増し、全体の結晶化率は 2 時間で 100% に達した。図7に混合温度 1100°C で合成した複合粉体の熱処理結果を示す。この複合粉体は結晶化速度が著しく遅く、熱処理時間が 4 時間でも結晶化率は約 60% であった。1100°C 混合の場合、生成粉体の窒素含有量が多いほど熱処理による結晶化速度が遅くなる傾向が見られた。また、結晶化した Si_3N_4 は α 相のほかに β 相を含んでいた。

熱処理粉体の電子顕微鏡観察によれば、室温混合で合成した試料からの Si_3N_4 粒子は粒径が 1 μm であり、原粒子の約 25 倍にまで成長していた。一方、900°C 混合で合成した試料からの SiC 粒子は粒径が 0.1 μm であり、著しい粒成長はみられなかった。SiC- Si_3N_4 複合粉体については、800°C 混合で合成した試料からのものは粒径が 0.2 μm 程度、1100°C 混合で合成した試料から

Fig. 7. Crystallinity and phase composition of heat-treated powder as a function of time during the heat treatment of amorphous powder produced at $T_m = 1100^\circ\text{C}$ and $[\text{NH}_3] = 5 \text{ vol}\%$. The conditions of heat treatment are given in Fig. 5. The crystallized Si_3N_4 phase consisted of α and β phases whose quantities were about the same to each other.

Fig. 8. Oxidation curves of the heat-treated composite powder and the powder mixture of SiC and Si_3N_4 . (A) Composite powder produced at $T_m = 800^\circ\text{C}$ and $[\text{NH}_3] = 1 \text{ vol}\%$ (phase composition after heat treatment: $\beta\text{-SiC}$ 68 wt%; $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 32 wt%). (B) Powder mixture of $\beta\text{-SiC}$ (68 wt%) and $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (32 wt%). (C) Composite powder produced at $T_m = 1100^\circ\text{C}$ and $[\text{NH}_3] = 3 \text{ vol}\%$ (phase composition after heat treatment: $\beta\text{-SiC}$ 38 wt%; $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 36 wt%; amorphous substance 26 wt%).

のものは粒径が $0.15 \mu\text{m}$ 程度であり、複合粉体では粒成長が Si_3N_4 単相の場合に比べて著しく抑制される。

3.3 複合粒子の構造

熱処理後の複合粉体の酸素酸化を行い、酸化前後での SiC 相と Si_3N_4 相の割合の変化から粒子の複合構造を検討した。図 8 に混合温度が 800°C と 1100°C での複合粉体の熱処理物および比較用に調製した $\beta\text{-SiC}$ と $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の粉体混合物の酸化曲線を示す^{*)}。また、図 9 に酸化

^{*)} 両熱処理粉体の粒径は $0.1\sim0.2 \mu\text{m}$ で同程度であった。粉体混合物の調製には、rf-プラズマ法による $\beta\text{-SiC}$ (平均粒径 $0.05 \mu\text{m}$) と宇部興産製の $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (SN-E 10, 平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$) を用いた。

Fig. 9. X-ray diffraction patterns of powders (A, B, C) used in Fig. 8 before and after the oxidation.

前後の粉体の X 線回折図を示す。

800°C 混合での複合粉体の熱処理物は低温から酸化が開始し、酸化を受けやすい。この粉体の酸化後の X 線回折では $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ に比べて $\beta\text{-SiC}$ のピーク強度の低下が著しい。これに対して、粉体混合物では酸化によって $\beta\text{-SiC}$ と $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ のピーク強度が共に減少した。このことは、 800°C 混合での複合粒子は Si_3N_4 を SiC が被覆した構造をもつことを示唆している。一方、 1100°C 混合での複合粉体の熱処理物は酸化速度が小さい。酸化後の X 線回折では $\beta\text{-SiC}$ と $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ のピーク強度が共に減少しているが、酸化による $\beta\text{-SiC}$ のピーク強度の低下の度合は他の 2 試料に比べて小さい。これらのことから、 1100°C 混合での複合粒子は SiC を Si_3N_4 が部分的に被覆した構造をもつと考えられる。

3.4 粒子生成機構

$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の H_2 中での熱分解による SiC 粒子の生成に対して、 700°C 以上で $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の重合粒子 ($\text{Si}_x\text{C}_y\text{H}_z$) が生成し、それが 900°C 以上で SiC に分解する反応機構が提出されている⁵⁾。また、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ と NH_3 の気相反応による非晶質窒化物粉体 ($\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$) の生成が報告されている⁶⁾。本実験の気相反応系において反応ガスを 900°C 以下で混合した場合、生成粒子径や熱処理後の結晶相の種類が NH_3 濃度によって大きく変化しており、これは窒化物生成が炭化物生成よりも優先的に起こることを示唆している。一方、反応ガスを 1100°C で混合した場合、生成粒子径および熱処理後の結晶相の割合は NH_3 濃度によってあまり変化していない。これは、 Si

(1) $T_m = 700^\circ \sim 900^\circ\text{C}$ (2) $T_m = 1100^\circ\text{C}$

Fig. 10. Schematic model of the formation process of composite particles by the vapor reaction of $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ - NH_3 system.

$(\text{CH}_3)_4$ の熱分解による SiC 粒子の生成が 900°C 付近で起こるので、 1100°C で NH_3 と混合する前に SiC 粒子の生成が先行するためである。以上の生成粉体の特性および熱処理後の SiC-Si₃N₄ 複合粒子の構造から、本気相反応系では反応ガスの混合温度が $700^\circ \sim 900^\circ\text{C}$ と 1100°C の場合について、図 10 のような複合粒子の生成過程が考えられる。

すなわち、混合温度が $700^\circ \sim 900^\circ\text{C}$ の場合、反応ガスの混合時にまず $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ と NH_3 の反応によって窒化物粒子 ($\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$) が生成し、ついでその表面に未反応の $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の熱分解によって炭化物層 ($\text{Si}_x\text{C}_y\text{H}_z$) が析出し、これが反応管の高温部での加熱またはその後の熱処理過程で Si₃N₄ 核と SiC 殻層からなる複合粒子になると考えられる。一方、混合温度が 1100°C の場合、反応管の低温部で $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の重合と分解によって SiC 粒子が生成し、それが高温部で NH_3 によって窒化されると考えられる。

生成粉体の熱処理により、SiC-Si₃N₄ 複合粉体の粒径が若干増加していたが、これは非晶質体の結晶化とともに粒子間の焼結が起こるためと考えられる。なお、 1100°C 混合での複合粉体は 800°C 混合のものに比べて、熱処理後の粒径が同程度であるのに結晶化の速度が遅い。これは、 1100°C 混合での合成粒子がより微細であるので、粒子間の焼結は起こるが、焼結粒子中で微細な窒化物相と炭化物相が混在し、結晶粒子の成長が抑制されるためと思われる。

4. 総括

$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ - NH_3 - H_2 系気相反応 (1200°C) による SiC-Si₃N₄ 系複合粉体の合成を行った。おもな結果は次のとおりである。

(1) 生成粉体はすべて非晶質であった。粒径は Si

$(\text{CH}_3)_4$ と NH_3 の混合温度によって異なり、混合温度が 900°C 以下では $0.05 \sim 0.07 \mu\text{m}$ で、 NH_3 濃度の増加によって減少した。一方、 1100°C 混合では NH_3 濃度に無関係に粒径は約 $0.02 \mu\text{m}$ であった。

(2) 非晶質粉体は、Ar- N_2 気流中、 1550°C での熱処理により、 β -SiC および α -Si₃N₄ (一部 β -Si₃N₄ を含む) に結晶化した。低温混合で合成した粉体の熱処理後の結晶相は、合成時の NH_3 濃度によって SiC 相、SiC 相と Si₃N₄ 相の複合体、Si₃N₄ 相と変化するが、高温混合では高 NH_3 濃度域でも SiC 相と Si₃N₄ 相の複合体が得られた。

(3) 熱処理後の複合粒子は、低温混合での生成物では Si₃N₄ 相を SiC 相が被覆した構造をもち、一方、高温混合での生成物では SiC 相を Si₃N₄ 相が被覆した構造をもつ。

(4) 本気相反応系では次のような複合粒子の生成過程が考えられる。①低温混合 ($T_m = 700^\circ \sim 900^\circ\text{C}$) の場合、反応ガスの混合時にまず $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ と NH_3 の反応によって窒化物粒子 ($\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$) が生成し、ついでその表面に未反応の $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ から炭化物層 ($\text{Si}_x\text{C}_y\text{H}_z$) が析出する。②高温混合 ($T_m = 1100^\circ\text{C}$) の場合、低温部で $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の重合と分解によって SiC 粒子が生成し、それが高温部で NH_3 によって窒化される。

文 献

- 1) F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 445-50 (1973).
- 2) 黒崎窯業, 公開特許, 昭 56-104779 (1981).
- 3) 鈴木 喬, 川上殷正, 小山剛司, 伊崎寛正, 中野里愛子, 平井敏雄, 新原皓一, 昭和 61 年窯業協会年會講演稿集, 2C01 (1986).
- 4) 山田哲夫, 榎永勝朗, 国沢哲郎, 神徳泰彦, 窯協, **93**, 394-97 (1985).
- 5) Y. Okabe, J. Hojo and A. Kato, *J. Less-Common Metals*, **68**, 29-41 (1979).
- 6) 加藤昭夫, 小野吉弘, 川添早苗, 持田 勲, 窯協, **80**, 114-20 (1972).