Si₃N₄-TiN 多孔質セラミックス (第1報)

——微細構造と水分雰囲気下の電気特性——

中山 享・黒島 浩

品川白煉瓦(株)新材料研究センター, 705 備前市伊部 707

Si₃N₄-TiN Porous Ceramics (Part 1)

——Microstructure and Electrical-Properties in a Humid Atmosphere——

Susumu NAKAYAMA and Hiroshi KUROSHIMA

New Materials Research Center, Shinagawa Refractories Co., Ltd., 707, Inbe, Bizen-shi 705

[Received October 3, 1991; Accepted December 19, 1991]

Porous ceramics were produced by pressureless sintering green compacts composed of Si₃N₄ and TiN powders without additives in nitrogen gas atmosphere at 1700 °C. The microstructure and electrical-properties of the Si₃N₄-TiN porous ceramics in a humid atmosphere were investigated. The following results were obtained: (1) The pore size distribution showed a sharp peak at 2000 Å. (2) Rod-like shaped crystals of Si₃N₄ and equiaxed crystals of TiN distributed uniformly in the matrix. A large number of Si₃N₄ fibers of about 5 μm were observed for 50 wt% TiN. (3) The pore volume and specific surface area decreased proportionally with increasing amount of TiN. However, anomaly in the pore volume and specific surface area was observed at 50 wt% TiN. (4) A sharp decrease in the impedance was observed in a dry atmosphere from 1×10^7 to $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ for ceramics containing 40-60 wt% TiN. (5) The impedance dependence of humidity was observed for ceramics in impedance higher than $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ (less than 40 wt% TiN content). In a high humid atmosphere, the impedance decreased with increasing specific surface area.

Key-words : Porous ceramics, Microstructure, Pore volume, Specific surface area, Electrical-property

1. 緒 言

エンジニアリングセラミックスの代表的な材料である窒化ケイ素 (Si₃N₄) は、高温強度、耐磨耗性及び耐酸化性に優れている最も期待される高温構造材料である。しかし、Si₃N₄ は極めて難焼結性の物質であり常圧焼結法やホットプレス法では焼結助剤の添加が必要である^{1)~3)}。また、熱間静水圧プレス (HIP) による焼結法では200 MPa の圧力を加えることで焼結助剤を極めて少なくしている^{4),5)}。このような Si₃N₄ 緻密体を得るべく焼結法についての検討は数多くなされている。逆に、上記の方法を使用せずに Si₃N₄ 単体のみを窒素ガス雰囲気中1700°C付近で焼結すると細孔半径が数千 Å 付近に集中した均一な細孔形態をもつ強固な多孔体が得られる。一方、金属製品導電部品の代替品として、又は導電性を持たせて放電加工を可能にする目的として、Si₃N₄ に導電性の窒化チタン

(TiN) を分散させた導電性 Si₃N₄ の開発も数多くなされており^{6),7)}、最近 Yasutomi らは Si-TiN 混合粉末から作製した成形体を窒素ガス雰囲気中で反応焼結することで焼成収縮のほとんどない Si₃N₄-TiN 複合体を得ている⁸⁾。その TiN 及び Si₃N₄-TiN 複合体も Si₃N₄ と同じく難焼結性物質であり焼結助剤の添加などの方法をとらずに1700°C付近で焼結した場合、細孔半径が数千 Å 付近の均一な細孔形態を持つ強固な多孔体になる。

多孔質セラミックスを用いた湿度センサの感湿特性はその微細構造に大きく依存し⁹⁾、上記のような均一な細孔形態をもつ多孔体は湿度センサを研究する上で有用である。また、湿度センサに用いる材料としては従来ほとんどが多孔質酸化物であった。本報告では湿度センサ材料に利用することを目的として、焼結助剤を用いず窒素ガス雰囲気中にて常圧焼結法により多孔質 Si₃N₄-TiN 系セラミックスを作製しその微細構造と水分雰囲気下の電気特性について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

Si₃N₄ 粉末原料としては電気化学工業製を、TiN 粉末原料としては新日本金属製のものを用いた。その二つの原料粉末を Si₃N₄/TiN=100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100の各重量比 (wt%) で配合しアルコール中にてボールミルで湿式混合した後、真空乾燥して混合粉末とした。その混合粉末を100 MPa の圧力で静水圧プレス (CIP) にて成形した後、窒素ガス雰囲気中1700°Cにて常圧焼結して多孔質 Si₃N₄-TiN 複合体試料を得た。以下、各試料は

Si₃N₄/TiN=100/0を S,Si₃N₄/TiN=50/50を S5T,Si₃N₄/TiN=0/100を T というように略すこととする。

Si₃N₄-TiN 系緻密体は、以下のようにして作製した。重量比 (wt%) Si₃N₄/TiN が、65/35, 60/40, 50/50の各配合原料に3.0 wt% Y₂O₃, 2.0 wt% AlN, 1.5 wt% MgO を添加しアルコール中にてボールミルで湿式混合した後、真

空乾燥して混合粉末とした。その混合粉末を圧力20 MPa、温度1750°Cでホットプレス法にて焼結させて Si_3N_4 -TiN 系緻密体を得た。

2.2 各特性の評価法

多孔体の各特性は以下のようにして求めた。各試料の粉末 X 線回折 (XRD) の測定は、Cu $K\alpha$ 線を線源に用いて行った。かさ密度は試料を水銀浴に浸し測定した容積と試料重量より計算して求めた。微細構造の観察は破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により行い、細孔分布及び比表面積は水銀圧入法及び窒素ガス吸着による BET 法 (本研究に用いた試料は、すべて BET 型吸着等温線を示した) にて測定した。水分雰囲気下における電気特性は、各試料から 4 mm 角、厚み 0.5 mm の形状に切り出した板の両面に真空蒸着法により金電極を設けて作製した素子を用いて以下の方法で求めた。水分雰囲気は雰囲気温度 30°C で空気をキャリアとして精密分流式湿度発生装置 (神栄製, SRH-1) を使用して調整し、素子のインピーダンスの測定はインピーダンスメーター (YHP 製, 4192A) を用い周波数 1 kHz で行った。また、緻密体のインピーダンスは、直径 5 mm、長さ 10 mm の円筒形状に加工した試料の両端に In-Ga 電極を設けインピーダンスメーター (YHP 製, 4192A) を用い温度 30°C、周波数 1 kHz で測定した。

3. 結果と考察

3.1 粉末 X 線回折

Si_3N_4 -TiN 系試料 (S, S5T, T) の XRD パターンを図 1 に示す。S5T の XRD パターンは、S, T の XRD パター

Fig. 1. X-ray diffraction patterns.
S: Si_3N_4 (wt%)/TiN (wt%) = 100/0, S5T: 50/50, T: 0/100.

ン及び JCPDS カード¹⁰⁾と対比して同定した結果、 β - Si_3N_4 と TiN の 2 相で構成されていることが確認できた。それぞれのピーク強度は配合比に比例して変化していた。

3.2 微細構造

図 2 に Si_3N_4 -TiN 系試料の破断面の SEM 写真を示す。S は β 相と思われる Si_3N_4 の柱状結晶の絡み合った構造であり、T は等軸状結晶の集まった構造であることが分かる。TiN 量が少ない領域では S3T, S4T のように柱状結晶に若干の等軸状結晶が均一に分散された構造をしており、等軸状結晶の量は TiN 量に比例して増えている。TiN 量が多い領域では、S6T のように TiN 量が多くなったためか等軸状結晶が多く、逆に柱状結晶の成長が阻害されているようである。S5T には、上記の構造と若干様相が異なり、S3T, S4T の構造に加えて長さ 5 μm 程度の細長い繊維状結晶が多く認められる。S4T, S5T, S6T の各試料について電子プローブマイクロアナリシス (EPMA) によるマッピング分析を行った結果、S5T に見られる細長い繊維状結晶も含め柱状結晶の成分は Si_3N_4 で等軸状結晶の成分は TiN であると考えられる。また、TiN 量が 50 wt% 以上になると TiN 粒子間の距離が狭まり相互間の接触が見られるようになる。

図 3 に全試料のかさ密度を示す。かさ密度は、S の 1.84 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ から T の 4.06 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ の間で TiN 量に比例して一律的に大きくなっている。また、S のかさ密度は緻密体理論密度¹⁰⁾ (3.19 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) の 57.7% で、T のかさ密度は緻密体理論密度¹⁰⁾ (5.40 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) の 75.2% であった。

図 4 に S, S5T, T の細孔分布積分曲線を、また全試料の TiN 量-細孔容積の関係と TiN 量-比表面積の関係を図 5 と図 6 に示す (図 5 と図 6 中で左側の縦軸は実測値を、右側の縦軸は各試料のかさ密度の測定値を使って換算した値で示す)。細孔分布積分曲線からは各試料共に細孔半径が 2000 Å 付近の狭い範囲のみに細孔が集中している構造であることが分かる。細孔容積は図 5 からも明らかのように TiN 量に比例して小さくなっているが TiN 量が 50 wt% 付近で一度大きく増加している。この傾向は図 6 に示す比表面積にも現れている。この理由としては図 2 の SEM 写真に示す S5T の微細構造がその前後の構造の一連の変化とは若干異なっている点などに起因しているとも考えられるが詳細については検討できていない。T の細孔容積 (0.061 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) は S の細孔容積 (0.228 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) の約 1/4 になっており、T の比表面積 (0.40 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) は S の比表面積 (2.41 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) の約 1/6 になっている (これを各試料のかさ密度の測定値を使って単位体積当たりの値に換算した場合、T の細孔容積 (0.248 $\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-3}$) は S の細孔容積 (0.438 $\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-3}$) の約 1/2 で、T の比表面積 (1.62 $\text{m}^2\cdot\text{cm}^{-3}$) は S の比表面積 (4.43 $\text{m}^2\cdot\text{cm}^{-3}$) の約 1/3 である)。

3.3 水分雰囲気下の電気特性

図 7 に各試料についての TiN 量と相対湿度 0% RH 時のインピーダンスの関係を実線で示す。TiN 量が 0 wt% で $1.8 \times 10^8 \Omega\cdot\text{cm}$ 、100 wt% で $6.8 \times 10^1 \Omega\cdot\text{cm}$ であり、

Fig. 2. Scanning electron micrographs.

S: Si₃N₄ (wt%)/TiN (wt%)=100/0, S3T: 70/30, S4T: 60/40, S5T: 50/50, S6T: 40/60, T: 0/100.

Fig. 3. Bulk density of Si₃N₄-TiN porous ceramics.

Fig. 4. Pore radius dependence of pore volume.

S: Si₃N₄ (wt%)/TiN (wt%)=100/0, S5T: 50/50, T: 0/100.

TiN 量が40~60 wt% の間で $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ から $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ への急激なインピーダンスの低下が見られた。このことは、3.2節の微細構造で検討した結果などから絶縁性の Si₃N₄ 中に均一に分散されている導電性の TiN 粒子同

士が接触し始めネットワークがこの領域付近でできたためと考えられる。一方、焼結助剤を添加しホットプレス法にて作製した Si₃N₄-TiN 緻密体 (相対密度は、95~97%であった) について TiN 量とインピーダンスの関係を図7中に破線で示す。その結果によると TiN のネットワーク

Fig. 5. Pore volume of Si_3N_4 -TiN porous ceramics.

Fig. 6. Specific surface area of Si_3N_4 -TiN porous ceramics.

ができ導電性 ($10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下) を確認できるのは TiN 量が 35~40 wt% 付近であり, 本報告の多孔体に比べ少ない TiN 量で導電性が得られている. その理由として, 同じ TiN 量でも多孔体に比べ緻密体では TiN 粒子が均一に分散しており, TiN 粒子間距離が短く少ない TiN 量でも粒子相互間の接触が得られるためと考えられる.

図 8 に Si_3N_4 -TiN 系の各試料の水分量変化 (相対湿度: %RH) に対するインピーダンス変化 (感湿特性) を示す. TiN 量が 50 wt% 以上の試料では, インピーダンスが $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下と低い場合水分量変化によるインピーダンスの大きな変化は高湿度側でもほとんど認められなくなる. 一方, TiN 量が 40 wt% 以下の試料では, 水分量変化によるインピーダンスの大きな変化が認められ, 高湿度側で水分量の増加に伴い急激にインピーダンスが減少している. 一般に, 多孔質セラミックス (主に, 酸化物系) を用いた湿度

Fig. 7. Impedance of Si_3N_4 -TiN porous ceramics and Si_3N_4 -TiN dense ceramics.

Fig. 8. Humidity dependence of the impedance.
S: Si_3N_4 (wt%)/TiN (wt%)=100/0, S2T: 80/20, S4T: 60/40, S5T: 50/50, S6T: 40/60, S9T: 10/90.

センサ素子のインピーダンスは以下のように決まると考えられている⁹⁾. 物理吸着水がほとんど存在しない場合 (低湿度側), 素子自体のインピーダンス又は表面水酸基 (非酸化物の場合も, 多孔体表面には表面水酸基は存在しているものと推測される) から解離した H^+ のイオン導電率によって決まる. 物理吸着水が多くなると (高湿度側), 吸

着水から生まれる H₃O⁺ が伝導キャリアとなり素子のインピーダンスは吸着水量の増減によって変化する。したがって、素子の感湿特性（特に、高湿度側）はその微細構造すなわち比表面積などに大きく依存している。TiN 量が 0 wt% と 20 wt% の S と S2T の試料では、0 % RH でインピーダンスの関係とは逆に高湿度側では S の方がインピーダンスが低くなる（インピーダンス変化幅が大きい）感湿特性が得られる。このことは、3.2 節の微細構造や上記の感湿特性が素子の微細構造（特に、比表面積）に依存しているということからも明らかのように、S2T よりも S の方が比表面積が大きくインピーダンスの低下をもたらす物理吸着水の量が多くなるためと考えられる。

4. 総括

焼結助剤無しで Si₃N₄-TiN 粉末からなる成形体を窒素ガス雰囲気中、1700°C で常圧焼結することで得られた多孔質セラミックスの微細構造と水分雰囲気下の電気特性について検討した結果、以下のことが分かった。

(1) すべての気孔が細孔半径 2000 Å 付近に集中した構造であった。

(2) Si₃N₄ の柱状結晶と TiN の等軸状結晶がそれぞれの配合比に応じた量で均一に分散した構造であった。ただし、50 wt% TiN の場合はその構造に加えて長さ 5 μm 程度の細長い Si₃N₄ の繊維状結晶が多く現れた。

(3) 細孔容積と比表面積は、TiN 量に比例して減少していくが共に TiN 量が 50 wt% 付近で一度増加した。

(4) 乾燥雰囲気下のインピーダンス値は、TiN 量が

40~60 wt% の間で $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ から $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ への急激な低下が見られた。

(5) 湿度に対するインピーダンス変化（感湿特性）は、インピーダンス値が $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上（TiN 量が 40 wt% 以下）の場合に見られ、高湿度域でのインピーダンス値は比表面積の増加に伴い低下した。

謝 辞 本研究に対し、有益なご助言を頂いた品川白煉瓦(株) 新材料研究センター課長・白仁田 昭氏と終始ご協力を頂いた元常務取締役・矢島隆之輔顧問、取締役・石澤健喜理学博士及び新材料研究センター長・鮎澤信夫氏に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) A. Arias, NASA, TP-1644 (1980).
- 2) M. Mitomo and K. Mizuno, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**, 106-11 (1986).
- 3) N. Hirosaki, A. Okada and K. Matoba, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C144-47 (1988).
- 4) P. O. Olsson and T. Ekström, *J. Mater. Sci.*, **25**, 1824-32 (1990).
- 5) 吉田晴男, 桑 正市, セラミックス論文誌, **98**, 1058-61 (1990).
- 6) 中村 守, 金山公三, 兼松 渉, 平井幸男, セラミックス論文誌, **96**, 901-06 (1988).
- 7) 安富義幸, 中村浩介, 祖父江昌久, 久保 裕, セラミックス論文誌, **97**, 148-54 (1989).
- 8) Y. Yasutomi, A. Chiba and M. Sobue, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 950-57 (1991).
- 9) 清水康博, 一ノ瀬治紀, 荒井弘通, 清山哲郎, 日化, **1985**, 1270-77.
- 10) "Powder Diffraction File", Ed. by W. F. McClune, JCPDS-International Centre for Diffraction Data (U.S.A.), File No. 6-642, 9-259.