酸化ニッケル(NiO)添加 α -SiC 焼結体の導電特性

橋口英人・衣笠比佐志

日本ピラー工業(株), 620 京都府福知山市長田野町 2-66-3

Electrical Resistivity of α -SiC Ceramics Added with NiO

Hideto HASHIGUCHI and Hisashi KINUGASA

Nippon Pillar Packing Co., Ltd., 2-66-3, Osadano, Fukuchiyama-shi, Kyoto 620

[Received June 21, 1993; Accepted December 15, 1993]

Temperature dependence of electrical resistivity has been investigated for α -SiC ceramics added with transition metal oxides in order to develop a heating element, whose electrical resistivity is positive or constant against temperature up to 400°C. Electrical resistivity of α -SiC with no addition is $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ at room temperature, and decreases by raising the temperature. The α -SiC samples added with Cr_2O_3 , CoO or NiO at 5 wt% show a resistivity less than $5 \Omega \cdot \text{cm}$ at room temperature. Electrical resistivity of α -SiC added with Cr_2O_3 or CoO at 5 wt% decreases by raising the temperature. On the other hand, the α -SiC sample added with NiO at 5 wt% shows a constant resistivity in the temperature range from room temperature to 400°C. Electrical resistivity of the α -SiC samples added with NiO at less than 3 wt% is more than $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ at room temperature, and decreases by raising the temperature. Electrical resistivity of the α -SiC samples added with NiO at more than 5 wt% is less than $5 \Omega \cdot \text{cm}$ at room temperature, and its temperature coefficient is constant or positive up to 400°C. The added NiO reacts with SiC to form Ni_3Si_2 at high temperature during the sintering process. The Ni_3Si_2 product remains at grain boundary with a metallic property of positive temperature coefficient, and compensates the negative property of the α -SiC matrix resulting in the constant resistivity of α -SiC/ NiO against temperature.

Key-words : α -SiC, Electrical resistivity, Addition of transition metal oxides

1. 緒 言

SiC は電氣的に半導体であり, 耐食性, 耐酸化性に優れ, また, 高強度で耐熱性, 熱衝撃に優れることより, 古くから抵抗発熱体として応用されている. 一般的に SiC 発熱体は, 上記特性が十分に発揮できる 1000°C 以上の高温で使用されるが, これは SiC の抵抗-温度特性が 1000°C 以上の温度では PTC (Positive Temperature Coefficient) を示すが, それ以下の温度では NTC (Negative Temperature Coefficient) を示すことも一つの理由となっている. すなわち, 抵抗発熱体としては, 使用温度範囲で, その抵抗-温度特性が PTC 又は一定であることが望ましく, SiC においても 1000°C 以下でそのような特性を持たせることができれば, その応用分野が広がることが期待される.

そこで著者らは, 低温域で抵抗-温度特性が PTC 又は一定となる α -SiC 焼結体の開発を目的に研究を進めている. 本論文で扱う α -SiC 焼結体は, 泥しゅう鑄込み法で成形した多孔質焼結体であり, 成形, 加工が容易なこと及び耐熱衝撃性に優れることを特徴とする.

セラミックスの電気特性は製造条件に大きく依存し, 中でも材料に含まれる不純物あるいは添加物の種類及び濃度に大きく依存する. SiC の抵抗制御においても N, B, Al 等の不純物効果が認められている^{1)~11)}. ただ, いずれも低温域での抵抗は NTC 特性であり, 前記 PTC 又は一定となるような不純物効果は報告されていない.

そこで著者らは, α -SiC の抵抗-温度特性を PTC 又は一定とするため, α -SiC への添加剤として遷移金属酸化物を選んだ. α -SiC と遷移金属とは高温で反応し, 遷移金属ケイ化物及び炭化物等が形成されることが報告されている^{12)~16)}. また, 遷移金属ケイ化物及び炭化物の多くは, 金属的な導電性 (PTC) を示すことが知られており¹⁷⁾, α -SiC 粒界にこれら PTC を示す物質を介在させることにより, α -SiC 焼結体の PTC 化の可能性を探ることとした.

本報告では, α -SiC に各種の遷移金属酸化物を添加した時の導電特性を調べ, 中でも NiO を添加した試料についてはその反応機構について考察した.

2. 実 験

2.1 試料の作製

α -SiC 粉末 (純度 96.4%, 平均粒径 $2 \mu\text{m}$) に対して, 添加剤として, 遷移金属酸化物粉末 (TiO_2 , Cr_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , CoO , NiO , ZrO_2 , MoO_3) を 1 種類ずつ 5 wt% 加え, ボールミルにより湿式混合を 12 時間行った. ただし, NiO については添加量を 0, 1, 3, 5, 10 wt% と変えて実験を行った. これらのスラリーをセッコウ型に鑄込み, 板状成形体 ($5 \times 50 \times 50 \text{ mm}$) を得た. その後, 自然乾燥, 脱バインダー処理を行い抵抗加熱式焼結炉で焼結した.

焼成条件は, 1700°C までは真空中で昇温し, これ以上の温度域では, SiC の分解を抑制するためにアルゴンガスを充填し, 2000°C で焼結した. 保持時間は 2 時間とし, その後は自然冷却とした.

NiO を添加剤とした試料について, その導電特性解明の手がかりとするため, 参照用にニッケルケイ化物焼結体

を作製した。市販の Ni_3Si_2 粉末（平均粒径 $2.22\ \mu\text{m}$ ）を乾式プレス成形法により $\phi 50\ \text{mm}$ 、厚さ $6\ \text{mm}$ に成形し、抵抗加熱式真空焼結炉で温度 1000°C 、保持時間 2 時間で焼成し、 Ni_3Si_2 焼結体を作製した。なお、 Ni_3Si_2 焼結体は、焼結後の X 線回折パターンから Ni_3Si_2 であることを確認している。

$\alpha\text{-SiC}$ と NiO との反応生成物を X 線回折法で調べた。試料は $\alpha\text{-SiC}$ 粉末と NiO 粉末を重量比 1/1 の割合でボールミルによる湿式混合を行い、混合粉を乾燥後、乾式プレス法で $\phi 20\ \text{mm}$ 、厚さ $15\ \text{mm}$ の成形体を得、その後、抵抗加熱式焼結炉により焼成した。反応温度を調べるために焼成温度は、 $400, 800, 1200, 1400, 1700^\circ\text{C}$ と変え、真空中で焼成した。 1800°C 以上の温度 ($1800, 2000^\circ\text{C}$) で焼成した試料は、 1700°C でアルゴンにガス置換を行った後、所定温度まで昇温した。なお、所定温度では 2 時間保持し、その後は自然冷却とした。

2.2 電気抵抗率の測定

電気抵抗率を四端子法で測定するため、焼結体から $4 \times 4 \times 30\ \text{mm}$ の角柱を切り出した。端子取り付け用の浅い溝を切り、電極用白金 (Pt) 線を溝に沿って巻き付け、これを Pt ペーストを用いて焼き付けた。焼き付け条件は真空中、 900°C で行った。

電気抵抗率の測定は、導電率測定装置（理学電機製、ETA-21）を用い、真空中で常温から 800°C の温度範囲で交流四端子法（周波数 $120\ \text{Hz} \sim 10\ \text{kHz}$ ）により行った。なお、測定時の電流は発熱の影響を除去するために微小電流値 ($1\ \text{mA}$) で行った。電気抵抗率は、測定範囲内ではほとんど周波数に依存しないことを確認している。

一方、 Ni_3Si_2 焼結体試料の電極端子については、電極焼き付け時に Pt 線が、 Ni_3Si_2 と反応して非常にもろくなる

ため、Pt 線の代わりに Ni 線を用い、Ag ペーストにより真空中 800°C で焼き付けた。その際、導電率測定装置側の電圧ターミナルが Pt 線であるため、Ni と Pt の間に発生する熱起電力に基づく誤差を生じる恐れがあるが、その効果は本実験では無視できる程度であった。

2.3 組織観察及び反応挙動の解析

$\alpha\text{-SiC}$ に添加剤として NiO をそれぞれ 0, 1, 3, 5, 10 wt% 添加した試料について、反応生成物を同定する目的で、粉末 X 線回折法による分析を行った。また、焼結体の破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、同時に EPMA により Ni 元素の分布状態を測定した。

$\alpha\text{-SiC}$ と NiO との反応温度と生成物の関係を調べる目的で、 $\alpha\text{-SiC}$ 粉末と NiO 粉末を重量比 1/1 の割合で混合し、所定温度で焼成し、これを再び粉碎して粉末 X 線回折法により反応生成物の同定を行った。反応過程で発生するガスによる真空度の低下を利用して、 1700°C までの炉内真空度から反応開始温度を測定し、X 線回折結果と合わせて反応挙動を考察した。なお、昇温速度は、反応ガスの生成により真空度の測定が困難となった場合、その温度で一時的に保持し、測定可能な真空度になってから再度昇温した。

3. 結果及び考察

3.1 各種遷移金属酸化物を添加した場合の導電特性

図 1 に無添加 $\alpha\text{-SiC}$ の抵抗-温度特性及び $\alpha\text{-SiC}$ に MnO_2 , NiO , CoO あるいは Cr_2O_3 を各 5 wt% 添加した場合の抵抗-温度特性を示す。無添加 SiC の常温抵抗率は $1 \times 10^3\ \Omega \cdot \text{cm}$ 、添加剤として MnO_2 を用いた試料は、常温抵抗率 $10^2\ \Omega \cdot \text{cm}$ を示すが、 Cr_2O_3 , CoO あるいは NiO を用いた試料は、 $5\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下と、極めて低い常温抵抗率を示す。 MnO_2 , Cr_2O_3 あるいは CoO を添加した試料は、温

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 1. Electrical resistivity of $\alpha\text{-SiC}$ sintered at 2000°C with no addition, added with transition metal oxides (MnO_2 , NiO , CoO and Cr_2O_3) as a function of temperature.

Fig. 2. Change of electrical resistivity in $\alpha\text{-SiC}/\text{NiO}$ versus amount of NiO .

Fig. 3. Electrical resistivity of sintered $\alpha\text{-SiC}$ added with NiO and resistivity of sintered Ni_3Si_2 as a function of temperature.

度の上昇に伴い抵抗が減少する NTC 特性を示しているが、NiO を添加した試料が唯一400°C付近までであるが、温度の上昇に対してほとんど抵抗が一定となる。その他の遷移金属として、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2 あるいは MoO_3 を用いた試料は、 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高い常温抵抗率を示すことが分かった。

一方、ヒーター材料としては、電気抵抗率が $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下で PTC あるいは一定になる材料が望ましい。したがって、抵抗が一定となる NiO 添加試料について、更に詳しく導電特性を調べた。解析結果及びその組織観察について以下に述べる。

3.2 NiO 添加 α -SiC の導電特性及び組織観察

図2に、NiO 添加量に対する常温抵抗率の変化を示す。NiO 添加量の増大に伴い電気抵抗率は減少し、添加量が 3 wt% から 5 wt% の間で急激に減少している。図3に、NiO 添加量ごとの抵抗-温度特性を示す。添加量が 0, 1, 3 wt% の試料は、NTC 特性を示す。しかし、添加量が 5, 10 wt% の試料は、高温域では NTC 特性を残すが、低温域では PTC 特性又は一定値を示している。

この導電現象を解明するために、粉末 X 線回折法により生成物の解析同定を行うとともに、添加量 10 wt% までの各試料の破断面につき、SEM を用いた組織観察と EPMA による Ni 元素分布の解析を行った。 α -SiC と Ni との反応についての研究は多くなされており、ニッケルケイ化物を生成することが報告されている^{12)~16)}。

図4に X 線回折結果を示す。 α -SiC のピーク以外に黒丸で示す Ni_3Si_2 と思われるピークが $2\theta=45^\circ$ 付近に認められる。しかし原料である NiO のピークは全く認められず、ニッケル炭化物のピークも認められない。このことよ

りすべての NiO は、焼成過程で α -SiC と反応しニッケルケイ化物を生成すると考えられる。図4に見られるように、 Ni_3Si_2 の生成量は NiO 添加量とともに多くなる。

図5に、各試料破断面の SEM 写真及び EPMA による Ni 元素の分布状態を示す。図5(a) (倍率1000倍) において、NiO 添加量が増加するに伴い、 Ni_3Si_2 の分布も全体的に増加していることが分かる。図5(b) (倍率5000倍) において、 Ni_3Si_2 は焼結体中に均一に分布しているのではなく、 α -SiC 粒子表面あるいは粒界近傍に多く分布していることが分かる。

前記の分布構造は、焼成過程で図6に示すような物質移動が生じたためと考えられる。成形過程で α -SiC 粒子間に分散した NiO 粒子は、ある温度で α -SiC 粒子と固相反応を起こし、 Ni_3Si_2 が形成される。Ni-Si 系熱平衡状態図¹⁸⁾では、ニッケルケイ化物の共晶点は 1318°C で、これ以上

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of α -SiC sintered at 2000°C with no addition of NiO (A), 1 wt% (B), 3 wt% (C), 5 wt% (D), 10 wt% (E). Peaks ascribed to Ni_3Si_2 are marked with ●.

		Magnification	Amount of NiO addition (wt%)				
			0	1	3	5	10
(a)	SEM	x1000					
	Ni						
(b)	SEM	x5000					
	Ni						

Fig. 5. SEM photographs and EPMA analysis of Ni on the fractured surface of α -SiC/NiO.

の温度では液相が生じる。液相となった Ni-Si は、 α -SiC 粒子表面あるいは粒界をぬらす。2000°C で焼結した後冷却すると、液相の Ni-Si は固相の Ni_3Si_2 として析出する。図 5 で、Ni 分布の高い個所は、もともと NiO 粒子が分布していた個所で、その付近の α -SiC 粒子表面あるいは粒界近傍に、 Ni_3Si_2 が生成したものと考えられる。

一般的に、ニッケルケイ化物は、金属的な導電性を示すことが知られている¹⁷⁾。図 3 で示したように Ni_3Si_2 の常温抵抗率は、 $5 \sim 6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、 α -SiC より 7 けた程度低く、PTC 特性を示す。

以上の結果から、NiO 添加量の増大に伴い電気抵抗率が減少する理由は (図 2)、 Ni_3Si_2 の生成に起因し、 Ni_3Si_2 の生成量の増加が電気抵抗率の減少に寄与していると考えられる。すなわち、NiO 添加量が 3 wt% 以下の時は、 α -SiC 粒界近傍に生成した Ni_3Si_2 は離散的に分布しており、 Ni_3Si_2 が生成した部分は抵抗が小さくなる。一方、NiO 添加量 3 wt% 以上で急激に電気抵抗率が減少する理由は、この付近の添加量で、離散的に存在していた Ni_3Si_2 が連続的になるためと考えられる。

図 3 において、無添加の α -SiC と NiO 添加量 1 wt% との常温抵抗率は、ほとんど差が認められない。これは、NiO を 1 wt% 添加しても、 Ni_3Si_2 の生成量が少なく、しかも離散的に分布しているために全体として低抵抗化につながらなかったためと考えられる。

図 3 に、 Ni_3Si_2 の抵抗-温度特性も同時に示したが、無添加の α -SiC が NTC を示すのに対し、 Ni_3Si_2 は PTC を示している。また、 α -SiC への NiO 添加量の増加に伴い、低温域での温度-抵抗率の傾きが小さくなり Ni_3Si_2 の傾きに近づいていくのが認められる。これは Ni_3Si_2 生成量の増加に伴い、各種の電流経路の中で、 α -SiC 粒内を流れる電流に対し、 Ni_3Si_2 を流れる電流が増大することによる。したがって、NiO 添加量が 3 wt% までは、NTC 特性を示すのに対し、 Ni_3Si_2 が連続的となった 5 wt% 以上では、 Ni_3Si_2 の PTC 導電特性が加わり、 α -SiC の NTC 導電特性を相殺すると考えられる。しかし、400°C 以上の高温域では α -SiC 内のキャリアが増加し抵抗が低くなるため、低温域で PTC 特性を示す試料であっても NTC 特性を示すようになる。

3.3 α -SiC と NiO の反応温度と生成物の解析

α -SiC と NiO の反応開始温度と生成物の関係を調べた。

(a)

(b)

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of α -SiC/NiO at room temperature (A), sintered in vacuum at 400°C (B), 800°C (C), 1200°C (D), 1400°C (E), 1700°C (F), in Ar gas at 1800°C (G) and 2000°C (H).

α -SiC と NiO を重量比 1/1 の割合で混合した試料を、400~2000°C の温度で 2 時間焼成し、各焼成温度での反応生成物を粉末 X 線回折法により分析した。結果を図 7 (a) に示す。また、図 7 (b) に焼成前の試料 (A) と 2000°C で焼成した試料 (H) の X 線回折パターンを示す。焼成前試料 (A) 及び 400°C 焼成 (B) では、 α -SiC と NiO のピークがそれぞれ独立に認められることから、400°C の焼成では α -SiC と NiO は反応していない。しかし、800°C 焼成 (C) では若干反応が認められ、 α -SiC と NiO のピーク以外に Ni 金属と推定されるピークが出現している。更に、1200°C 焼成 (D) では NiO のピークは完全に消滅し、 α -SiC のピーク以外に、 Ni_3Si_2 と NiSi と推定されるピークが出現している。1400°C 以上の焼成 (E : 1400, F : 1700, G : 1800 及び H : 2000°C) では、1200°C 焼成 (D) とほとんど同じ回折構造を示していることより、反応生成物は 1200°C の場合と本質的に変わらないと思われる。

図 8 に、常温から 1700°C まで昇温する過程での、炉内真空度測定結果を示す。700°C と 1200°C 付近の 2 個所に、反応により生じたと思われるガス発生ピークが認められる。この二つのピークは、 α -SiC と NiO の反応が、1 段階で Ni_xSi_y を生成するのではなく、2 段階に分けて進むことを意味する。700°C のピークについては、図 7 (a) の 800°C 焼成 (C) に見られるように金属 Ni と思われるピークは検出されるが、ニッケルケイ化物のピークは見られないことから、

Fig. 8. Pressure change in the furnace during the sintering of α -SiC/NiO compound mixed with 1/1 in weight ratio.

あるいは,

によるCOの発生によるものと考えられる。また、図7(a)でNiOのピークは800°C焼成(C)では見られるが、1200°C焼成(D)では見られなくなることから、すべてのNiOは(1)式又は(2)式の反応で、いったんは金属Niに還元されると思われる。

1200°Cピークの成因は、700°Cピークの成因より状況が複雑である。この反応は、図7(a)の1200°C焼成(D)に見られるニッケルケイ化物を生成するものであると同時に、図8に見られるように何らかのガス発生を伴うものでなければならない。

700°Cでの反応が(1)式の場合、1200°Cでは

あるいは,

の反応によりニッケルケイ化物が生成しうる。しかし、この反応ではガス発生が説明できない。

700°Cでの反応が(2)式の場合、

によりニッケルケイ化物が生成すると同時に酸素が発生する。ただし、1200°CでSiOの蒸気圧はかなり高く、発生ガスの原因になるとも考えられる。このとき、ニッケルケイ化物の生成は基本的には(5)式で進行するものと考えざるを得ない。

以上、 α -SiCとNiOを重量比1/1の割合で混合した試料について、ニッケルケイ化物の生成とガス発生機構について考察した。ただし、1/1の割合で混合した試料においては、10 wt%程度添加した試料では認められなかったNiSiのピークも大きく認められている。Ni:Siの組成比で考えると、むしろ、微量添加のときにNiSiが多くなるはずであるが実際は逆になった。

4. 総括

α -SiCに各種遷移金属酸化物を5 wt%添加した試料の抵抗-温度特性を調べた。特にNiOを添加した試料については、抵抗-温度特性の添加量依存性及び組織観察を行っ

た。また、重量比1/1でNiOを混合した試料を用いて、 α -SiCとNiOの反応温度と生成物の関係を調べた。その結果、以下のことが明らかとなった。

(1) α -SiCに添加剤としてTiO₂, MnO₂, Fe₂O₃, ZrO₂あるいはMoO₃を5 wt%添加した試料は、常温抵抗率は10² Ω·cm以上を示す。他方、Cr₂O₃, CoOあるいはNiOを添加した試料は5 Ω·cm以下と極めて低い常温抵抗率を示す。これらの試料中、NiOを5 wt%以上添加した試料は常温から400°C付近までの温度範囲で抵抗がほとんど一定となる。

(2) α -SiCに対してNiO添加量が多いほど、常温抵抗率は低くなる。抵抗-温度特性には、 α -SiCとの反応により生成したNi₃Si₂の導電特性が影響し、低温域ではNi₃Si₂の導電特性が、高温域では α -SiCの導電特性が支配的になると考えられる。

(3) α -SiC(NiO添加)焼結体の中で、Ni₃Si₂は、 α -SiC粒子表面あるいは粒界近傍に偏析している。

(4) α -SiCとNiOは、~700°Cで1次反応により、Niを生成し、更に~1200°Cで2次反応によりNi_xSi_yを生成すると思われる。

謝辞 本報告をまとめるに当たり貴重な御助言を頂いた工業技術院大阪工業技術研究所光機能材料部・山下博志部長に心から感謝の意を表します。

文 献

- 1) E. A. Burgemeister, W. von Muench and E. Pettenpaul, *J. Appl. Phys.*, **50**, 5790-94 (1979).
- 2) 高橋 研, 神保龍太郎, 松下安男, 山田誠一, 小杉哲夫, 窯協, **93**, 123-29 (1985).
- 3) S. Ogiwara, K. Maeda, Y. Takeda and K. Nakamura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C16-18 (1985).
- 4) 岡野一雄, 窯協, **94**, 219-25 (1986).
- 5) 高橋 研, 神保龍太郎, 松下安男, 小杉哲夫, 窯協, **94**, 214-18 (1986).
- 6) Y. Takeda, K. Nakamura, K. Maeda and Y. Matsushita, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, C266-67 (1987).
- 7) 岡野一雄, 栗崎 博, 上ノ内 茂, 伊東 光, セラミックス論文誌, **97**, 1176-80 (1989).
- 8) 岡野一雄, 桜井 悟, 加藤恭正, セラミックス論文誌, **97**, 1315-17 (1989).
- 9) 神保龍太郎, 鈴木康隆, 高橋 研, セラミックス論文誌, **98**, 225-30 (1990).
- 10) 上ノ内 茂, 皆本修一, 岡野一雄, 電子情報通信学会全国大会講演論文集, **5**, 105 (1990).
- 11) 岡野一雄, セラミックス論文誌, **99**, 276-81 (1991).
- 12) R. C. J. Schiepers, F. J. J. van Loo and G. de With, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C284-87 (1988).
- 13) R. C. J. Schiepers, J. A. van Beek, F. J. J. van Loo and G. de With, *Eur. Ceramics*, **3**, 3. 424-28 (1989).
- 14) 野城 清, 加藤敏宏, 荻野和巳, 高温学会誌, **16**, 120-28 (1990).
- 15) M. Backhaus-Ricoult, *J. Phys. Colloq.*, **51**, C1. 769-74 (1990).
- 16) T. C. Chou, A. Joshi and J. Wadsworth, *J. Mater. Res.*, **6**, 796-809 (1991).
- 17) G. V. Samsonov and I. M. Vinitskii, "Handbook of Refractory Compounds", Metallurgiya, Moscow (1976).
- 18) M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys", McGraw-Hill (1958) pp. 1039-42.