ホウ素ドーブ高純度炭化ケイ素セラミックスの焼結性と特性に及ぼす酸化ベリリウム添加の影響

安富義幸・宮田素之・沢井裕一・近藤次郎*

(株)日立製作所日立研究所, 319-12 茨城県日立市大みか町 7-1-1

*新日本製鐵(株)先端技術研究所, 211 神奈川県川崎市中原区井田 1618

Effect of BeO on the Sintering and Properties of Boron-Doped High-Purity SiC Ceramics

Yoshiyuki YASUTOMI, Motoyuki MIYATA, Yuichi SAWAI and Jiro KONDO*

Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 7-1-1, Omika-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 319-12

*Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel, Corp., 1618, Ida, Nakahara-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 211

[Received October 12, 1994; Accepted January 19, 1995]

In order to obtain pressureless-sintered SiC ceramics with high thermal conductivity, effect of BeO addition on sintering properties boron-doped β -SiC powder was investigated. The β -SiC powder was produced by the plasma arc method from SiH_4 , B_2H_6 and CH_4 gases. Pressureless-sintered boron-doped β -SiC ceramics showed high thermal conductivity of $180 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ and electrical resistivity of $1100 \Omega\cdot\text{m}$ (10 mV). On the other hand, pressureless-sintered boron-doped β -SiC ceramics containing BeO showed varistor characteristics with electrical resistivity of $10^{11} \Omega\cdot\text{m}$ at 10 V, and thermal conductivity of $230 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. These ceramics consisted of net-like elongated β -SiC grains. Thus, addition of BeO increased the thermal conductivity and electrical resistivity.

Key-words: Silicon carbide, Beryllium oxide, Pressureless-sintering, Thermal conductivity, Electrical resistivity

1. 緒 言

熱衝撃を受ける高温部材では、耐熱性及び高熱伝導性を有する材料が求められている。高熱伝導材としては、窒化アルミニウム (AlN)、酸化ベリリウム (BeO)、炭化ケイ素 (SiC) が知られているが、AlN は耐熱性、BeO は安全性の点で適していない。炭化ケイ素 (SiC) は共有結合性の強い化合物であるために、耐熱性、熱伝導性に優れている反面、難焼結性でもある。無加圧焼結法による SiC セラミックスの緻密な焼結体は、1973年に SiC 粉末の焼結助剤としてホウ素 (B) と炭素 (C) が発見されて可能となった¹⁾。また、SiC に酸化ベリリウム (BeO) を添加し、2050°C、30 MPa、1h の条件でホットプレス焼結することにより、室温における熱伝導率が $270 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ と金属アルミニウムより大きい材料が得られることが知られている²⁾。しかし、BeO を焼結助剤とした SiC セラミックスは、ホットプレス法でしか高熱伝導性の焼結体を得ることができず、今まで、無加圧焼結法により高熱伝導の焼結体を得る方法は見いだされていなかった。

一方、 SiH_4 、 B_2H_6 及び CH_4 ガスをプラズマ中で反応さ

せたホウ素を含有する超微粒 SiC 粉末を用いることにより、無加圧で緻密な焼結体を得られる³⁾。この SiC 粉末は、高純度のため高熱伝導 SiC 焼結体を得られる可能性がある。

本研究では、焼結性に優れたホウ素ドーブ高純度 β -SiC 粉末を用い、これに BeO を添加、無加圧焼結法により SiC セラミックスを作製し、その焼結性及び焼結体の特性評価を行い、高純度 SiC 粉末の効果及び BeO 添加の効果を確認することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 焼結体の作製方法

本実験で使用したホウ素ドーブ β -SiC 粉末は、直流プラズマ電源 (15 kW) 3 本と高周波プラズマ電源 (100 kW) からなるハイブリッドプラズマ装置で製造した³⁾。この製造法の優れている点は、 SiH_4 と B_2H_6 ガスにより極めて混ざりやすい融体化ケイ素とホウ素だけを第 1 反応域に生成させ、ホウ素を含む融体化ケイ素とした後に、第 2 反応域にて CH_4 ガスにより炭化し、SiC とするため、SiC 粒子内にホウ素を含有する高純度の SiC 粉末が得られることにある³⁾。得られた β -SiC 粉末の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察写真を図 1 (a), (b) に示す。各 SiC 粉末のホウ素及び遊離炭素量を表 1 に示す。No. 1, No. 2 の β -SiC 粉末は、平均粒径はいずれも約 $0.3 \mu\text{m}$ であり、外観上顕著な差は認められない。No. 2 は、焼結性を高めることを意識して No. 1 に比較して遊離炭素量を若干多くしている。ここで、遊離炭素量の測定は、酸素気流中で加熱し遊離炭素の分解量より求めた。 SiH_4 と B_2H_6 ガスの合成比により決定されるホウ素の含有量は、プラズマ発光分光分析法で求めた。金属不純物は、化学分析の結果、各原料とも 30 ppm 以下と極めて微量である。また、プラズマ合成した各 β -SiC 粉末は、空気中で取り扱うため、0.35~0.39 mass% の酸素を含有している。

原料粉末として各 β -SiC 粉末 (No. 1, No. 2)、及び各 β -SiC 粉末 40 g に対し、焼結助剤として図 1(c) の SEM 写真に示す平均粒径 $0.05 \mu\text{m}$ の BeO 粉末 (Brush & Wellman

Fig. 1. SEM micrographs of (a) B-doped SiC: No. 1, (b) B-doped SiC: No. 2 and (c) BeO powders.

Table 1. Boron and Free-Carbon Contained in SiC Powders (mass%)

Number of SiC powder	Boron	Free-carbon
No.1	0.27	1.45
No.2	0.29	1.59

No.3: 2 mass% BeO added No.1
No.4: 2 mass% BeO added No.2

社製)を2 mass%添加したもの(No. 3, No. 4; 表1に示す)を用いた。これらに成形バインダーとして信越化学工業製のシリコン樹脂(KR272)をキシレンで1:1に希釈した溶剤を2 mass%添加し、らいかい機で1h混合した。混合物を乾燥後、43 μmのふるいにより整粒し、成形用原料とした。成形は、混合した各SiC粉末約2gを内径15 mmの金型に入れ、98 MPaの荷重で行った。圧粉体は、直径15 mm、厚さ約6 mmでSiCの理論密度に対して相対密度60%から62%である。

焼結については、各圧粉体をα-SiC粉末を敷いた内径200 mmの黒鉛容器中に置き、誘導加熱型焼結炉を使用し、アルゴンガス雰囲気中で処理した。焼結は、炉内を油拡散ポンプを用いて5.1 mPaに減圧した後、アルゴンガスを導入して炉内圧力を0.03 MPaに調整し、目的の温度1900~2300°Cまで8°C·min⁻¹で昇温し所定時間保持後炉冷した。

2.2 比熱及び熱伝導率測定

熱拡散率の測定は、レーザーフラッシュ法を用いて行った。装置は熱源としてルビーレーザーを用いた真空理工製のTC-7000型を用いた。温度検出は、InSb赤外線検出センサーを用いる非接触法である。測定試料の寸法は直径10 mm、厚み3 mmとし、試料面には熱吸収が一定になるように黒鉛をスプレー塗布(約0.01 mm厚)して測定した。なお、黒鉛のスプレー塗布は、試料気孔中に黒鉛が浸入しないように、真空グリース(信越化学工業製、HIVAC-G; 体積抵抗率 $9 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{m}$)を表面に薄く塗布し紙ワイパーで拭き取り封孔後行った。熱伝導率λは次

式により求めた。

$$\lambda (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = \eta \cdot \rho \cdot C_P$$

ここで、η: 熱拡散率 (m²·s⁻¹), ρ: 密度 (Mg·m⁻³), C_P: 比熱 (J·kg⁻¹·K⁻¹) である。

比熱については、示差走査熱量計(DSC法)を用いて測定した。測定条件は、昇温速度: 10°C·min⁻¹, 感度: 2.09 mJ·s⁻¹, 雰囲気: 乾燥窒素気流, 測定温度: 25°C, 比熱校正: サファイヤである。試料は半分に切断し、WC乳鉢で150 μm以下に粉碎した。比熱は、各粉碎試料より2回採取・測定し、平均値を求めた。

2.3 電気抵抗率の測定

電気抵抗率は、V-I特性の測定より求めた。測定試料の寸法は直径10 mm、厚み3 mmとし、試料両面に直径5 mmの金/パラジウムペーストを塗り電極とした。抵抗率Θは、電極間に10 Vから50 Vあるいは5 mVから18 mVの電圧Vを印加し、そのとき流れる電流Iを測定して、次式より求めた。測定は、各試料2回行い、平均値を求めた。

$$R = V/I$$

$$\Theta = R \cdot S/d$$

ここで、d: 試料厚さ (m), S: 電極の面積 (m²), R: 電極間の抵抗 (Ω) である。

2.4 密度測定、X線回折及び組織観察

焼結体のかさ密度は、水中置換法により求めた。焼結体のX線分析は、理学電機製RU-200型(広角)装置を用い、Cuターゲット、加速電圧40 kV、電流150 mAの条件で行った。

焼結体については、アルカリ溶液によりエッチング処理した研磨面、及び破面について観察を行った。観察は、光学顕微鏡(Olympus製、BH2-UMA型)、透過型電子顕微鏡(TEM: 日立製作所製、H-9000NAR)、SEM(日立製作所製、S-570)を用いて行った。

3. 結果及び考察

3.1 焼結性と焼結体の組織

焼結温度を1900°Cから2300°Cまで変化させて得られた

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

Fig. 2. Relationship between density of sintered body and sintering temperature of B-doped SiC powders and B-doped SiC powders added BeO.

Fig. 3. Relationship between shrinkage and sintering temperature of B-doped SiC powders and B-doped SiC powders added BeO.

Fig. 4. Relationship between density of sintered body and sintering time of B-doped SiC powders added BeO.

各焼結体の密度を図2, また, 焼結時の収縮率を図3に示す. ホウ素ドーブ SiC 焼結体は, 焼結温度 2100°C で緻密化 (相対密度換算: 99%) しており, 更に焼結温度が高くなると密度が低下している. 図3の収縮率より, 最適焼結温度が 2100°C から 2200°C であり, 焼結体密度の傾向と一致する. それに対して, BeO 添加ホウ素ドーブ SiC 焼結体は, 焼結温度 1900°C から 2000°C と上昇するとともに緻密化しているが, 相対密度換算で最大 94% (2000°C) にしか達しておらず, 更に焼結温度が高くなると密度が低下している. 図3より, 収縮率は 2000°C から 2200°C において約 11% で飽和しており, 焼結性が低いことが分かる. ここで, 焼結温度 2000°C で密度が最大の理由は, 2100°C 以上では後述するように SiC の分解などが生じているためと考えられる. また, 遊離炭素量の多い No. 4 の試料の方が No. 3 より緻密化しており, この傾向はホウ素ドーブ SiC 焼結体と同様である. 原料により密度が異なる理由としては, SiC 焼結体の緻密化には炭素による表面酸化膜 SiO_2 の除去及び B による拡散の促進による焼結が必要である⁴⁾ことから, 遊離炭素量及びホウ素量の微妙な違いによる影響が考えられる.

ホウ素ドーブ SiC 焼結体において, 最も緻密化した焼結温度 2100°C において焼結時間を 0.5h から 5h まで変化して得られた BeO 添加ホウ素ドーブ SiC 各焼結体の密度及び相対密度を図4に, 各試料の収縮率を図5に示す. いずれも, 焼結温度が 2100°C にもかかわらず, 焼結時間とともに密度は低下しており, 収縮率がほとんど変化してい

Fig. 5. Relationship between shrinkage and sintering time of B-doped SiC powders added BeO.

ないことが分かる. これは, 2100°C において SiC の分解が生じていることを示唆している.

次に, 図2で得られた試料について, 組織が焼結温度によりどう変化するかを調べるために, 試料表面をエッチング処理した研磨面の試料中央部を光学顕微鏡で観察した結果を図6に示す. また, X線回折による分析結果を図7, 図8に示す. なお, 試料 No. 1 と No. 2 及び No. 3 と No. 4 は, 同様な組織及び組成のため, ここでは No. 2 と No. 4 の試料について示す.

ホウ素ドーブ SiC 焼結体では, 図6より, 2100°C 処理で 100 μm 程度の針状結晶が多数生成し, 2200°C 処理焼結体では更に長い針状の SiC 粒子が生成している. この針

Fig. 6. Comparison of optical micrographs of etched surface of B-doped SiC ceramics (No. 2) and B-doped SiC added BeO ceramics (No. 4).

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of B-doped SiC ceramics (No. 2) sintered at 1900, 2200 and 2300°C for 1h.

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of B-doped SiC added BeO ceramics (No. 4) sintered at 1900, 2000, 2100 and 2200°C for 1h.

状 SiC 粒子は、図 7 の X 線回折線より β -SiC である。図 9 に 2100°C 処理焼結体の TEM 像を示す。針状結晶が絡み合った構造であることが分かる。2300°C 処理では、針状結晶は見られず、粒成長により粒子形状が大きくなっている。この粒成長は、図 7 の X 線回折より、 β -SiC

Fig. 9. TEM image of B-doped SiC ceramics sintered at 2100°C for 1h.

(3C) から α -SiC (4H, 15R, 6H) への変化によるためであると考えられる。焼結温度 2300°C において、粒界に気孔が見られ (図 6)、密度が低下する (図 2) 原因としては以下の二つが考えられる。一つは SiC の分解により気孔が生成したこと、もう一つは緻密化した 2100°C 処理焼結体に比較して収縮率が小さい (図 3) ことから、緻密化する前に粒成長が生じ緻密化が抑制されたことが考えられる。

BeO 添加ホウ素ドーパ SiC 焼結体では、2000°C 処理焼結体は、100 μ m 程度の針状結晶が分散しており (図 6)、BeO 無添加焼結体の 2100°C 処理焼結体の組織とよく似ているが、相対密度換算で最大 94% にしか達していない。また、BeO 無添加焼結体に比較して収縮率が小さく (図 3)、焼結性が低いことが分かる。この針状 SiC 粒子は、図 8 の X 線回折線より β -SiC である。2100°C 処理焼結体では、粒子形状が大きな板状になっており、粒間及び粒内に気孔が見られ、BeO 無添加の 2300°C 処理焼結体の組織よりも粒子形状が板状でかつ大きい。つまり、粒成長がホウ素ドーパ SiC 焼結体よりも低温で起きていることが分かる。更に 2200°C 処理焼結体では、一層板状粒子形状が大きくなっている。この粒成長は、図 8 の X 線回折より、 β -SiC (3C) から α -SiC (4H, 15R, 6H) への変化によるためであると考えられる。また、このような板状の粒成長は、焼結助剤が少ない場合に界面エネルギーの緩和不足のために生じると言われている⁵⁾。これは、図 3 より収縮が阻害されていること、及び後述する考察から、BeO 添加により、焼結助剤である炭素、ホウ素が消失あるいは化学変化したことが原因と考えられる。また、焼結温度 2100°C 以上で粒間及び粒内に気孔が見られ (図 6)、密度が低下する (図 2) 原因としては、SiC の分解及び緻密化する前に粒成長が生じたことによる焼結の抑制が考えられるほかに、後述するように、焼結後ホウ素量が半減していることから、BeO 添加により B_2O_3 が生成し、生成した B_2O_3 が約 2030°C で蒸発が生じる⁶⁾ためと推測される。

図 4 で得られた焼結体においても、2100°C で焼結時間が長くなるに伴い板状の粒成長が促進され、粒間・粒内で

の気孔の存在が確認されていることから、同様の原因で密度が低下していると考えられる。

以上の結果において、BeO を添加することにより、焼結性が低下して緻密化しない原因について考察する。

一つには、SiC 表面の酸化膜の除去及びホウ素酸化物の還元効果をもたらす遊離炭素が BeO と (1) 式の反応を生じ、酸化膜の還元効果がなくなったことが考えられる。

JANAF の熱化学表⁶⁾より、CO 及び BeO の標準生成ギブスエネルギー ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) は、2027°C、0.1 MPa の条件において、CO: -3.11×10^5 , BeO: -3.73×10^5 である。CO₂ の生成は、焼結雰囲気がアルゴンガス中グラファイト加熱であるため無視できる。アルゴンガス中の不純物酸素は数十 ppm であるため、2027°C、0.1 MPa の条件において CO の分圧は 1.01 Pa 程度となる。(1) 式の両辺のギブスエネルギーの大小関係を比較すると、

$0 + (-3.73 \times 10^5) > (-3.11 \times 10^5) + RT \ln(1.01) + 0$ となり、この反応は十分起こり得る。ここで、 R はガス定数、 T は絶対温度である。

ここで、焼結体中の遊離炭素量を分析した結果、No. 3 では 1.45 mass% から 0.13 mass%、No. 4 では 1.59 mass% から 0.20 mass% と激減していることが分かった。これは、遊離炭素と SiC 表面の酸化膜 SiO₂ との反応だけでなく、(1) 式の遊離炭素と BeO との反応が生じたことが推測される。

二つには、ホウ素が酸化物と反応しやすいことから⁷⁾、SiC 表面の酸化膜との反応あるいは BeO との反応により B₂O₃ を生成し、焼結助剤の役割を果たすことができなかったことが考えられる。

(3) 式は熱力学的に 2700°C 以上の高温でないと起こりえない。しかし、(2) 式の反応によりホウ素が B₂O₃ に変化することは考えられる。そこで、焼結体中のホウ素量を分析した結果、No. 3 では 0.27 mass% から 0.15 mass%、No. 4 では 0.29 mass% から 0.16 mass%、と約半減していることが確認された。これは、ホウ素が (2) 式により B₂O₃ に変化し、B₂O₃ の沸点が約 2030°C である⁶⁾ ことから、B₂O₃ が消失したものと考えられる。

また、二次イオン質量分析法 (SIMS) により、焼結助剤として添加した BeO が焼結体中にどのような形態で分散しているか分析を行った結果、SiC 粒界に BeO として分散していることを確認している⁸⁾。BeO の存在について考察すると、原料の BeO がそのまま残存する以外に、(1) 式で Be が生成すると同時に次式に示す反応により BeO が生成したことが熱力学的に十分考えられる。

以上のような反応により、焼結助剤である炭素、ホウ素が消失あるいは化学変化したために、焼結が抑制されたことが推測される。

ここで、 β -SiC 粉末に BeO を添加し 2200°C で焼結した場合、 β から α への相変化を生じるが 4H 構造で安定となり、6H 構造に変化しないことが報告されている⁹⁾。本研究では、BeO を添加して焼結した結果、焼結温度の上昇に伴い 6H 構造が生成することが確認された。これは、 β -SiC 粉末自身にホウ素及び遊離炭素が含まれているために多形変化を生じたものと考えられる⁵⁾。

以上より、焼結性に優れるホウ素ドーピング SiC 粉末に BeO を添加することは、焼結性を低下させる原因となることが分かった。

3.2 熱伝導率

以下の測定は、緻密化したホウ素ドーピング SiC 焼結体 No. 2、BeO 添加ホウ素ドーピング SiC 焼結体 No. 4 の試料についてのみ行った。図 10 に比熱の測定結果を示す。比熱は、いずれも $660 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 前後と一定であり、BeO 添加による影響は見られなかった。

図 11 及び図 12 に室温 (20°C) における熱拡散率の測定結果を示す。図中の各点は、試料 1 個について行った 2 回の平均値を示す。測定のはらつきは、5 % 以内であった。BeO 添加した焼結体の熱拡散率は、BeO 無添加の焼結体より大きい。ここで、BeO 添加ホウ素ドーピング SiC 焼結体の熱拡散率の値の焼結温度、焼結時間による変化は、密度の傾向と一致していることが分かる。しかし、ホウ素ドーピング SiC 焼結体の熱拡散率は、最も緻密な 2100°C 処理焼結体よりも、2200°C 処理焼結体の方が大きい。この理由としては、2200°C 処理品焼結体 2100°C よりも粒子が針状に伸び、粒界が減少したことが考えられる。

図 13 に密度、比熱、熱拡散率から求めた熱伝導率を示す。ホウ素ドーピング SiC 焼結体の熱伝導率は、2200°C で 1h 処理することにより、 $180 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ が得られた。

Fig. 10. Relationship between specific heat and sintering temperature or sintering time of B-doped SiC powder and B-doped SiC powder added BeO.

Fig. 11. Relationship between thermal diffusivity and sintering temperature of B-doped SiC powder and B-doped SiC powder added BeO.

Fig. 12. Relationship between thermal diffusivity and sintering time of B-doped SiC powder added BeO.

BeO 添加ホウ素ドーピング SiC 焼結体の熱伝導率は、密度が小さいにもかかわらずホウ素ドーピング SiC 焼結体よりも高い値を示している。2000°Cで1h処理することにより、最大熱伝導率 $230 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ が得られた。ここで、Maxwell-Eucken の熱伝導に対する気孔率の補正式¹⁰⁾により、緻密体の熱伝導率を逆算してみる。

$$\lambda = \lambda_0 \cdot (1 - P) / (1 + 0.5 P)$$

ここで、 P : 気孔率、 λ_0 : 気孔率0の熱伝導率である。これより、

$$\begin{aligned} \lambda_0 &= \lambda \cdot (1 + 0.5 P) / (1 - P) \\ &= 230 \times (1 + 0.5 \times 0.07) / (1 - 0.07) \\ &= 256 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

が求まる。この補正式は厳密ではないが、もし緻密化でき

Fig. 13. Relationship between thermal conductivity and sintering temperature or sintering time of B-doped SiC powder and B-doped SiC powder added BeO.

れば BeO 添加 HP-SiC の熱伝導率 (約 $270 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) とほぼ同等になることが予想される。

BeO を添加することにより、94%の相対密度にもかかわらず熱伝導率が比較的大きい理由は、3.1節の反応式で示したようにフォノンの散乱因子となる遊離炭素、ホウ素が除去されたことが考えられる。

以上、本研究で得られた無加圧焼結ホウ素ドーピング SiC セラミックスの熱伝導率は、BeO 添加ホットプレス SiC ($270 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)²⁾ に比較して若干小さいが、 B_4C 添加無加圧焼結 SiC ($125 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)¹¹⁾ や Al_2O_3 添加無加圧焼結 SiC ($45 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)¹²⁾ よりも2倍以上大きい。そして、ホウ素ドーピング SiC 粉末に BeO を添加することにより、熱伝導特性を約1.3倍向上できることが確認された。

3.3 電気抵抗率

BeO 添加ホットプレス SiC 焼結体では、絶縁体を得られることが知られている^{2),13)}。そこで、本研究の無加圧焼結 BeO 添加ホウ素ドーピング SiC 焼結体についても同様に、絶縁性を有するか確認を行った。図14にホウ素ドーピング SiC 焼結体及び BeO 添加ホウ素ドーピング SiC 焼結体の室温における電気抵抗率測定結果を示す。これより、BeO 無添加では約 $1100 \Omega \cdot \text{m}$ の半導体の領域にある。そして、BeO を添加することにより、 $10^{11} \Omega \cdot \text{m} \sim 10^9 \Omega \cdot \text{m}$ の高絶縁性を有し、電圧の増加に伴い抵抗が減少するバリスター特性を有することが確認された。この特性は、BeO 添加ホットプレス SiC 焼結体とはほぼ一致する。

以上より、ホウ素ドーピング SiC 粉末に BeO を 2 mass% 添加し、無加圧焼結法により焼結体を作製した結果、 $10^{11} \Omega \cdot \text{m} \sim 10^9 \Omega \cdot \text{m}$ の高絶縁性 SiC 焼結体を得られることが分かった。

Fig. 14. Comparison of electric resistivity of B-doped SiC sintered body and B-doped SiC sintered body added BeO.

4. 結 言

ホウ素ドーブ高純度 β -SiC 粉末に BeO を 2 mass% 添加し、無加圧焼結法により焼結体を作製し、その焼結性及び焼結体の特性に対する BeO 添加の影響について検討し、以下の結論が得られた。

(1) ホウ素ドーブ SiC 粉末を、Ar 雰囲気中、2200°C で 1h 処理することにより、最大熱伝導率 $180 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、電気抵抗率 $1100 \Omega \cdot \text{m}$ (10 mV) の特性を有する 3 次元針状構造の無加圧焼結 β -SiC セラミックスが得られる。

(2) BeO 添加ホウ素ドーブ SiC 粉末を、Ar 雰囲気中、2000°C で 1h 焼結することにより、最大熱伝導率 $230 \text{ W} \cdot$

$\text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、電気抵抗率 $10^{11} \Omega \cdot \text{m}$ (10 V) の特性を有する相対密度 94% の β -SiC 焼結体が得られる。

(3) BeO を添加することにより、熱伝導率を約 1.3 倍向上できる。

(4) ホウ素ドーブ SiC 焼結体の比熱は、BeO の添加による影響がなく、約 $660 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ である。

(5) BeO 添加ホウ素ドーブ SiC 焼結体は、 $10^{11} \Omega \cdot \text{m} \sim 10^9 \Omega \cdot \text{m}$ の高絶縁性を有し、電圧の増加に伴い抵抗が減少するバリスター特性を有する。

(6) BeO を添加することにより、SiC の焼結性が低下し、緻密化が阻害される。

文 献

- 1) S. Prochazka and R. J. Charls, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **52**, 12, 885-91 (1973).
- 2) 例えば, Y. Takeda, K. Nakamura, K. Maeda and M. Ura, *Advanced Ceram. Mater.*, **1**, 162-65 (1986).
- 3) J. Kondo and G. Saiki, "Ceramic Transactions, Vol. 1", Part A, Am. Ceram. Soc. (1988) pp. 285-92.
- 4) 長谷貞三, 鈴木弘茂, 窯協, **88**, 258-64 (1980).
- 5) 田中英彦, 猪股吉三, 佃 一志, 萩村 厚, 窯協, **92**, 461-65 (1984).
- 6) D. R. Stull and H. Prophet, "JANAF Thermochemical Tables", 2nd ed., The Thermal Research Laboratory, Dow Chemical Company (1968).
- 7) イ・エス・クリコフ, "酸化物の熱力学", 日ソ通信社 (1969) pp. 139-42.
- 8) 田中 滋, 安富義幸, 沢井裕一, 宮田素之, 坂口 勲, 高橋 研, *J. Ceram. Soc. Japan*, 投稿中.
- 9) 添田厚子, 前田邦裕, 鈴木康隆, 窯協, **94**, 651-60 (1986).
- 10) 丸山忠司, "ファインセラミックス評価技術集成", リアライズ社 (1984) pp. 100-05.
- 11) 工業材料 3 月別冊, ファインセラミックスデータブック, 日刊工業新聞社 (1993) p. 179.
- 12) 小野拓郎, "旭硝子(株)の SiC セラミックス: 炭化ケイ素と窒化ケイ素及びセラミックス繊維強化", ティー・アイ・シー (1992) pp. 141-46.
- 13) K. Maeda, Y. Takeda, A. Soeta, K. Usami and S. Shinozaki, "Ceramic Microstructures '86", Ed. by J. A. Pask and A. G. Evans, Plenum Press (1988) pp. 757-65.