

硫黄含有シリコンオイルの熱分解による β -SiC ウィスカーの生成と機械的性質

勝木宏昭・牛島 均*・神田政博*・岩永 浩**・江頭 誠

(長崎大学 工学部 材料工学科)
(* 矢崎部品 (株)
(** 長崎大学 教養部 物理教室)

Formation and Mechanical Properties of β -SiC Whiskers by Thermal Decomposition of Sulfur-Containing Silicone Oils

Hiroaki KATSUKI, Hitoshi USHIJIMA*, Masahiro KANDA*, Hiroshi IWANAGA** and Makoto EGASHIRA

(Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Nagasaki University
1-14, Bunkyo-machi, Nagasaki-shi 852
* Yazaki Parts Co., Ltd.
** Faculty of Liberal Arts, Nagasaki University)

β -SiC whiskers were grown by thermal decomposition of two kinds of sulfur-containing silicone oils at 1200°-1400°C. Yield of the whiskers was maximum at 1300°C, and was higher for the oil containing a larger amount of sulfur. The products were white and wooly whiskers having high aspect ratios, 0.1-0.4 μm wide and 0.5-9 cm long, the aspect ratios and dimensions being dependent on the reactant oils and reaction temperature. The whiskers were triangular rod-form. The growth axis was identified to be $\langle 111 \rangle$ of β -SiC and side faces were $\{211\}$ planes. Tensile strength of the whiskers with apparent diameter 1.7-2.9 μm was 1.7-14.9 GPa, approximately the same as those obtained by other reactions. Many stacking faults were observed obliquely against the whisker axis by electron microscopy, but the existence of stacking faults exerted no influence on the mechanical properties. In addition, there were no perfect dislocations which might result in the lowering of mechanical properties.

[Received April 18, 1987; Accepted June 16, 1987]

Key-words : β -SiC whisker, Vapor phase growth, Morphology, Silicone oils, Sulfur, Stacking faults, Dislocation, Tensile strength

1. 緒 言

気相反応法による SiC ウィスカーの合成については、これまでに数多く報告されているが^{1)~4)}、大半は Si(CH₃)₂Cl や SiCl₄ などの比較的高価な原料が用いられている。著者らは、安価な Si 粉末と C₃H₈ を原料とする β -SiC ウィスカーの新しい合成法について調べた結果、1100°~1400°C の反応系に H₂S を数%添加すると、Si 粉末が硫化されて SiS あるいは SiS₂ 蒸気となり、その後これらの硫化物が C₃H₈ と反応することにより、直径 1 μm 以下、長さ数 mm の白色綿状の β -SiC ウィスカーの成長が起こることを明らかにした⁵⁾。しかし、この合成法では Si 粉末をあらかじめセラミックサポートにのせて硫化物蒸気を発生させているので、Si 粉末上にウィスカーが生成すると硫化物蒸気の発生が次第に低下し、ウィスカーの生成が妨げられる傾向にあった。

本研究では、上述の硫黄の触媒作用を利用してより効率よく SiC ウィスカーを得る方法を探る目的で、原料中に Si と C と S を同時に含む液体状のメルカプト変性シリコンオイルの気化分解法について検討した。この原料分子中には、既に Si-C の結合が存在しているの

で、気相中での SiC の核形成が起こりやすいと思われる、興味深い。このメルカプト変性シリコンオイルの気化熱分解を行ったところ径が 0.1~4 μm で長さが数 cm にまで及ぶ β -SiC ウィスカーが得られたので、その結果について報告する。また成長方向やウィスカー側面の面指数についても調べた。一方、従来報告されている SiC ウィスカーは、上述の硫化ケイ素経由のウィスカー⁵⁾も含め、サイズが小さいので、その機械的強度は二、三の報告^{3)~6)}を除き実測されていないのが現状である。本研究で得られたウィスカーは比較的太くて長く、強度測定が可能であったので引張強度試験を行った。その結果についても報告する。その際、特に SiC ウィスカー中に存在することが知られている積層欠陥^{7)~10)}の影響について検討した。

2. 実験方法

原料には図 1 のような構造を有する 2 種類のメルカプト変性シリコンオイル (BX 16-838, BY 16-838) を用いた。原料メーカーによれば、BX 16-838 及び BY 16-838 オイルはそれぞれ X=140, Y=3, X=140, Y

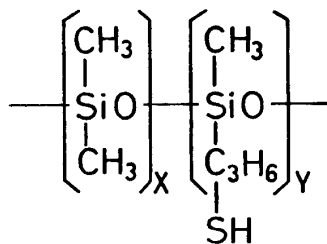


Fig. 1. A chemical formula of sulfur-containing silicone oils.

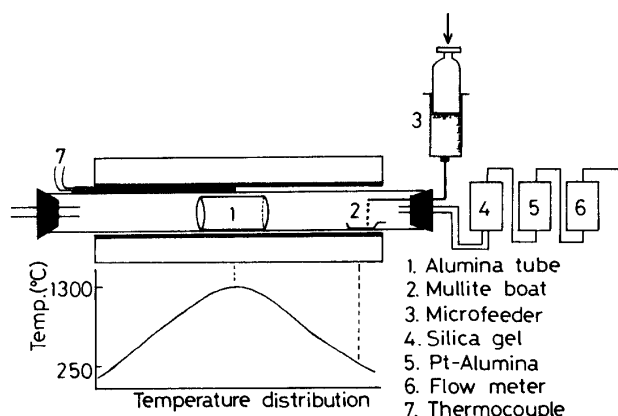


Fig. 2. Apparatus for SiC whisker growth from sulfur-containing silicone oils.

=0.3の組成であり、硫黄を1.1, 0.1 wt%含有している。両オイルとも比重は0.97で、粘度は240~300 cps (25°C)であった。ウイスキーの生成は図2のような流通反応装置により行い、反応管には内径5 cm、長さ100 cmのムライト管を、また生成基板にはアルミナパイプを用いた。水素で系内を十分に置換したのち、マイクロフィーダーを用いてシリコンオイルを250~300°Cの蒸発部へ供給し、水素をキャリアガスとして高温の反応部へ導いた。本研究では主に反応温度の影響について調べたが、その温度は1200~1400°Cとした。そのほかの条件は、反応時間1~2 h、水素流速100~120 cm³·min⁻¹、オイル供給速度4~5×10⁻² g·min⁻¹とした。ウイスキーの生成状況は収率、及びウイスキーの長さで評価した。収率は基板上で生成したウイスキーの重量と、供給オイルの重量との比で表した。ウイスキーの長さで、あるいは成長形態は走査型電子顕微鏡 (SEM) 等で調べた。ウイスキー中に含まれる積層欠陥は、加速電圧1 MVの透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した。ウイスキーの引張強度は、径1.7~2.9 μm、長さ3~4 cmのものについて、炭素繊維試験法¹¹⁾に基づいて (ゲージ長25 mm) クロスヘッドスピード0.25 mm·min⁻¹で測定した。更に、破断後のウイスキーの破面をSEMで観察し、破断部の断面積を求め、単位面積当たりの引張強度で算出した。また、破壊後のウイスキーをTEMで観察し、強度と積層欠陥の関連についても検討した。

3. 結果と考察

3.1 SiC ウイスキーの生成

いずれのオイルからも1200~1400°Cでの熱分解により白色綿状のウイスキー状生成物が得られた。これらはX線回折及び電子回折によりβ-SiCと同定された。一例として、BX 16-838 オイルを1200°, 1300°, 1400°Cで2時間熱分解したときのβ-SiC ウイスキーの生成状況と形態を図3に示す。また、2種類のオイルから生成したSiC ウイスキーの生成量、収率、長さ、径の測定結果を表1にまとめて示す。まず、1200°Cでは、図3(a)のように長さ1~2 cm、径0.5 μm以下の細かいウイスキーが生成し、収率は1~2%であった。1300°Cになると図3(b)のように、径0.5~3 μmのSiC ウイスキーがかなり長くなり、ウイスキーというよりもむしろSiC 繊維といえる状況まで成長した。BX 16-838 オイルから生成したものは長さが10 cm近くまで及ぶものもあった。収率はBX 16-838 オイルでは約7.5%、BY 16-838 では約4%となり、調べた温度範囲では最も高い値となった。1400°Cでは径は更に太くなったが、長さは逆に短くなった。また、図3(c), (c')に示すように折れ曲がったり枝分かれしたウイスキーが多数生成し、収率も低下した。2種のオイルについて比較すると、硫黄含有量の多いBX 16-838の方がウイスキー生成収率が高く、また長さも長く、径も太くなっていることが注目される。特に1300°Cにおいて顕著である。全体的にみて、いずれの温度の場合も収率があまり高くない。これは供給したオイルの相当量が図2のオイル蒸発ポート周辺に高粘性のゴム状物質として残存したためである。すなわち、オイルは250~300°Cで単純に蒸発するのではなく、その温度で既に分解し低分子量ポリシロキサンとなる一方で重合しているようである。したがって収率を上げるためには、この部分での重合を抑える工夫が必要といえる。以上のように硫黄含有シリコンオイルから生成したβ-SiC ウイスキーは長さや径に違いはあるものの、H₂S共存下で金属SiとC₃H₆を反応させて得られたもの⁵⁾と本質的に同じである。後者の場合も1300°Cで最もよくβ-SiC ウイスキーが生成した。しかし、その場合のウイスキー径は0.1~0.5 μmで、本実験のオイル系の場合よりも細く、また長さも数mmの

Table 1. β-SiC whiskers obtained from sulfur-containing silicone oils.

Silicone oils	Temperature (°C)	Amount of SiC whiskers (g)	Yield (%)	Length (cm)	Diameter (μm)
BX16-838 (S=1.1%)	1200	0.053	2.2	1-2	0.1-0.5
	1300	0.182	7.5	3-9	0.5-3
	1400	0.075	3.1	<1	1-4
BY16-838 (S=0.1%)	1200	0.038	1.6	1-2	0.05-0.3
	1300	0.095	3.9	1-5	0.3-2
	1400	0.064	2.6	<1	0.7-3

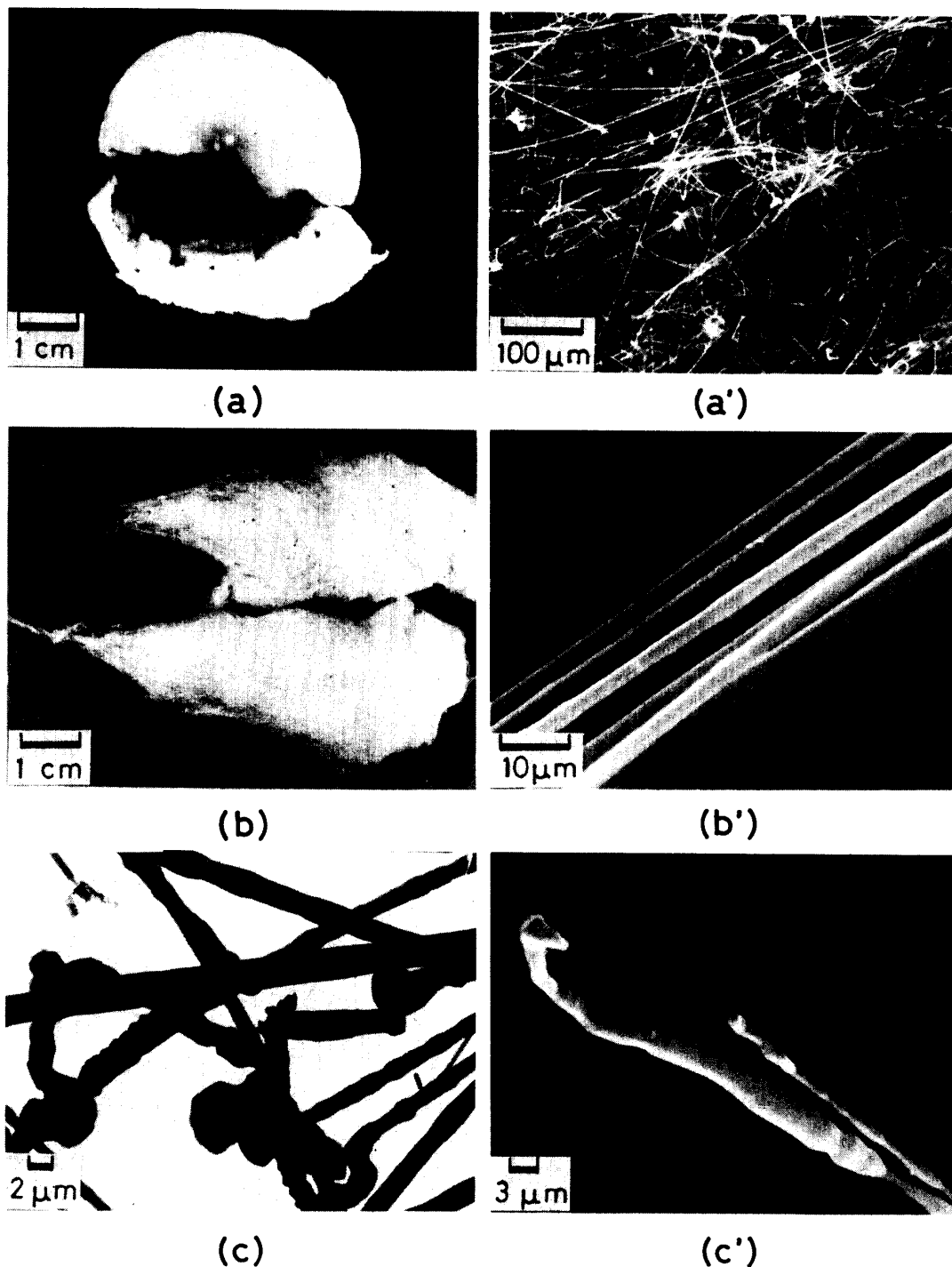


Fig. 3. Morphology of β -SiC whiskers obtained from BX 16-838 silicone oil.
 (a), (a') : 1200°C; (b), (b') : 1300°C and (c), (c') : 1400°C

ものが大半であった。この違いが何に起因するかについては不明であるが、成長機構の違いや単一気相成分の分解であるか固-気相反応に基づくものであるかの反応系の違いによるものと思われる。まず成長機構については、Si-C₃H₈-H₂S系では熱力学的考察及び成長先端のTEM観察より、気体状のSiS₂又はSiS中間体を経由してVS機構でSiCウイスキーが成長すると推察した⁵⁾。本オイル系の場合も硫黄含有量が多い原料の方が、ウイスキーの生成が良好であったことから、基本的には同じような機構で生成しているものと考えられる。しかしなが

ら、反応系中の硫黄の量は本オイル系の方がかなり少ない。例えば、Si-C₃H₈-H₂S系の場合⁵⁾、4% H₂Sを50 ml·min⁻¹で1時間流したので、全S供給量は4.9 mmolとなり、これは1300°C、1時間の条件で生成したSiCウイスキー量2.92 mmolの約1.7倍である(この値はSiS₂とSiSにおけるS/Siの組成比の中間である)。これに対して、BX 16-838オイルの場合は、4.5×10⁻² g·min⁻¹の速度で2時間供給し、その中のS量は1.1 wt%であるので、全S供給量は1.85 mmolとなり、これは1300°C、2時間の条件で生成したSiCウイスキー

量 4.54 mmol の約 40% にすぎない。BY 16-838 の場合には、全 S 供給量 0.168 mmol, SiC ウィスカー生成量 2.37 mmol であり、その割合は約 7% と更に少ない。このように S/Si の比が比較的小さいにもかかわらず、Si-C₃H₆-H₂S 系の場合よりも長くて太いウィスカーが同程度の量成長したのは S 種の反応性の違いによるのかもしれない。すなわち、Si-C₃H₆-H₂S 系では H₂S 分子として供給しているのに対し、オイル系では分子中の -SH 基として供給しているの活性が高いと考えられる。更にオイル系の場合には、分子中に既に Si-C 結合があるので、すべてが SiS_x 中間体経由ではなく、一部は Si-C 結合を保ったまま SiC 結晶格子に組み込まれていることも考えられる。考えられるもう一つの原因は、反応系の違いである。オイル系の場合、Si も C も S もすべて気相として供給されているので、反応空間が広い。これに対して Si-C₃H₆-H₂S 系では、反応炉の中央に固体の金属 Si をポートに入れておいている。したがって、SiS_x 中間体はポートから発生するのみであり、そこに C₃H₆ 分子が次々に供給されているのであるから、実際の反応空間はオイル系の場合よりも狭いと思われる。このような違いが、特に長さの相違に反映された可能性もある。

3.2 成長形態

β -SiC ウィスカーの合成法にはいろいろある¹²⁾が、得られたウィスカーの成長方向はいずれも $\langle 111 \rangle$ 方向であった。一方、ウィスカー形態は、例えば SiO₂-C-CH₄-Fe 系から 1400°C で得られるもの¹³⁾ のように断面が三角形（おむすび状）のものが大半であるが、中には円柱状に成長したものもある^{9)~10)}。本オイル系で得られたものも、図 4 に示すように三角柱状に成長したものが大半であった。このような三角柱状の柱面（側面）がどのような結晶面であるのかについては、これまで明らかにされていない。そこで加速電圧 1 MV の TEM を用い、電子回折図形よりその決定を行った。図 5 にその結果を示すが、まず図 5 (a) は図 5 (c) のように三角柱

状ウィスカーの一つの柱面（側面）に電子線をほぼ垂直（MR の方向）に入射したときの明視野像である。ウィスカーの中心部分 MS は厚いので電子線が透過しにくく暗く見えるが、両端 NT と OV は薄いので明るく見えている。また写真には $\langle 111 \rangle$ 方向の積層欠陥に基づく干渉縞^{9)~10)} が多く現れている（立方晶 β -SiC 結晶格子には四つの等価な $\langle 111 \rangle$ 方向がある）。図 5 (b) は、

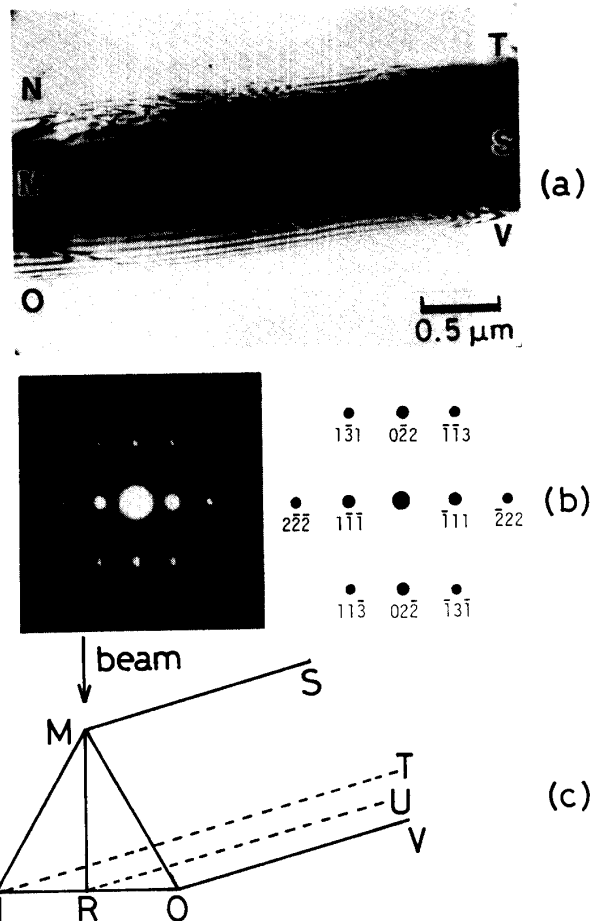


Fig. 5. TEM observation of β -SiC whisker obtained from BX 16-838 silicone oil.

(a) Bright field image, (b) Electron diffraction pattern of (a), and (c) Structural model

Plane MNO = $\{111\}$, SMOV, SMNT, TNOV = $\{211\}$, SMRU = $\{110\}$

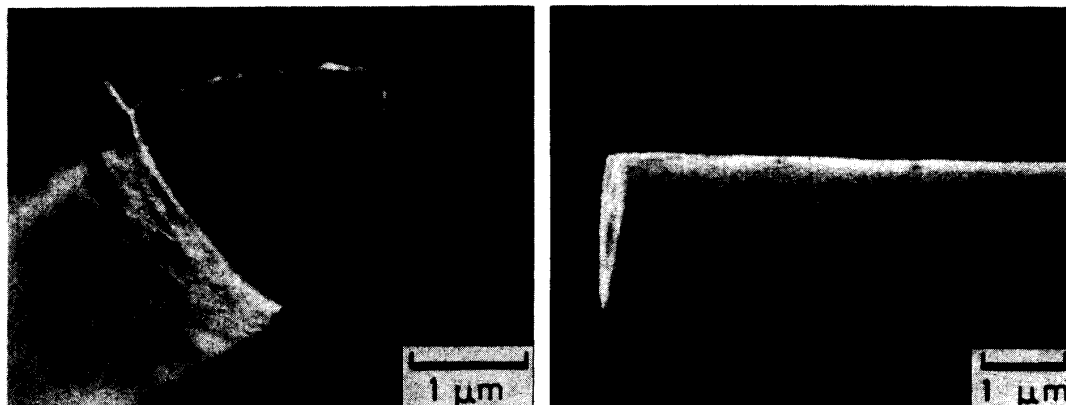


Fig. 4. SEM images near the fracture surface of a β -SiC whisker obtained from BX 16-838 silicone oil at 1300°C.

MR 方向に電子線を入射したときの電子回折図形である。図 5 (b) の横方向はウイスカー軸に対応し、成長軸が $\langle 111 \rangle$ 方向であることが分かる。これに垂直方向には $02\bar{2}$, $0\bar{2}2$ 回折点が現れているので、面 SMRU は $\{110\}$ 面であると決定できる。次に面 SMRU の $\{110\}$ 面に垂直で、かつ面 MNO の $\{111\}$ 面にも垂直である面 TNOV は $\{211\}$ 面であると結論される。この点を確かめるために、図 5 (c) の NO 方向に電子線を入射し電子回折を行ったところ、ウイスカー軸に対して垂直方向に確かに $24\bar{2}$, $\bar{2}42$ 回折点が観察された。面 SMOV と面 SMNT も面 TNOV と等価な面であった。

3.3 引張強度

β -SiC ウイスカーの生成条件、形態、構造に関する報告は多い^{11)~4), 13)~15)}が、得られたウイスカーは一般に短く細いため、引張強度の測定はあまり行われていない。BX 16-838 オイルから 1300°C で生成したウイスカーは、長さは数 cm に及び 1 本のウイスカーとして分離できたので、引張試験を行った。表 2 にその結果を示す。比較のために、 CH_3SiCl_3 の熱分解³⁾、 $\text{SiO}_2\text{-C-CH}_4\text{-Fe}$ 系の反応^{6), 13)}によって得られたウイスカーについての結果の一部も引用して示した。本研究での測定結果は、ウイスカー破面が三角形であることを考慮し、引張試験後のウイスカー断面積を実際に SEM 観察によって求め、単位面積あたりに割りつけたものである。なお表 2 中の括弧内の値は、断面積の実測値より断面が円形であると仮定して算出したみかけのウイスカー径である。シリコンオイルより生成したウイスカーの引張強度、伸び率、ヤング率ともに他の原料から生成したウイスカーの値とほぼ同程度であり、原料の種類、生成温度の違いの影響はないようである。 CH_3SiCl_3 の熱分解により生成したウイスカーの強度と径の間には明確な関係は認められないが、シリコンオイルより生成したウイスカーの強度は図 6 に示すように径の増加とともに減少する傾向を示した。

向を示した。

一般に単結晶の理論強度（理論へき開強度）は次式で表される¹⁶⁾。

$$\sigma_{th} = \sqrt{\frac{\gamma_0 E}{a_0}}$$

ここで E はヤング率、 a_0 はへき開面の原子間距離、 γ_0 はへき開面の表面エネルギーである。本実験でのウイスカーのへき開面は β -SiC の $\{111\}$ 面であるので、 $a_0 = 2.54 \times 10^{-10} \text{ m}$ ($a_0 = \text{格子定数}/\sqrt{3}$) であり、Op Het Veld ら¹⁷⁾ により求められた $E = 690 \text{ GPa}$ 、 $\gamma_0 = 315 \times 10^{-2} \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ を用いて σ_{th} を計算すると、 $\sigma_{th} = 91.8 \text{ GPa}$ となる。従来より金属、セラミックスなどのウイスカーは内部に欠陥を含みにくいで、理論強度に近い強度を持つとされている¹⁸⁾。しかし、表 2 で示した SiC ウイスカーの強度の実測値はいずれも理論強度よりもかなり低い。

このようにウイスカー強度が理論値よりも低い原因を

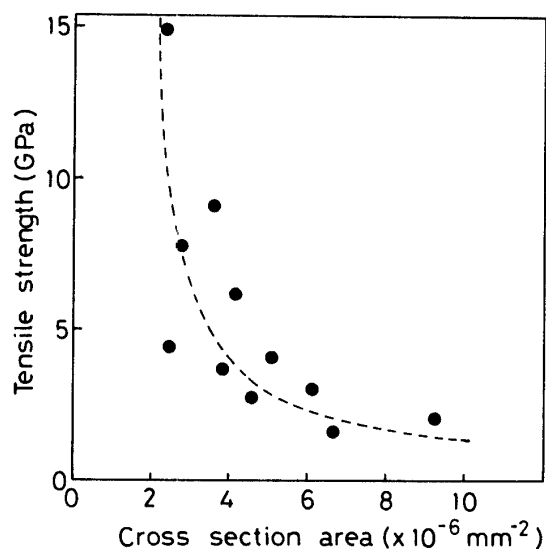


Fig. 6. Tensile strength of β -SiC whiskers obtained from BX 16-838 silicone oil at 1300°C.

Table 2. Mechanical properties of three kinds of β -SiC whiskers.

Reaction system	Growth temp. (°C)	Diameter (μm)	Tensile strength (GPa)	Strain (%)	Young's modulus (GPa)
BX16-838 silicone oils	1300	(1.7)	14.9	1.64	908
		(1.8)	4.4	0.89	490
		(1.9)	7.8	0.92	837
		(2.1)	9.2	1.42	643
		(2.2)	3.7	0.85	429
		(2.4)	2.9	0.90	316
		(2.9)	1.7	0.72	245
CH_3SiCl_3 ³⁾	1400	2.5	0.7	0.71	101
		2.7	3.2	0.69	459
		3.0	3.6	0.41	867
		3.5	2.2	0.99	225
		3.7	1.0	0.81	122
		4.4	2.6	0.96	256
$\text{SiO}_2 + \text{C} + \text{CH}_4 + \text{Fe}$ ⁶⁾	1400	(3.3)	1.6	0.73	357
		(10.8)	23.5	2.95	888

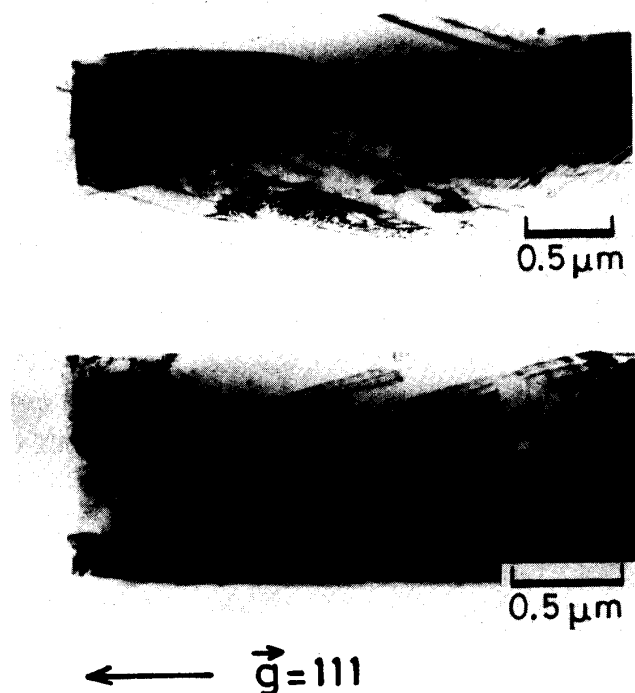


Fig. 7. TEM images near the fracture surface of β -SiC whiskers. Many stacking faults are seen obliquely against the whisker axis.

検討するために、次に引張破壊後のウイスキー破面近くの状態を調べた。図7はTEMにより破断面近傍の積層欠陥を回折ベクトル $\vec{g}=111$ の回折条件⁹⁾で調べたものであるが、ウイスキー軸に対して積層欠陥は約20~25°傾斜していることが分かる。破壊はウイスキー軸に対してほぼ垂直に起こっているので、破壊に及ぼす積層欠陥の影響はないものと考えられる。また図7では積層欠陥がウイスキー内部で止まり、積層欠陥の端に部分転位を残しているものもあるが、強度の低下の原因となる完全転位は認められなかった。Op Het Veldら¹⁷⁾、Petrovicら⁶⁾、あるいはNutt¹⁹⁾によればVLS機構により成長した β -SiCウイスキー中には、1~2 μm のボイドあるいは1~20nmの溝(cavity又はcore)が存在しやすく、彼らはこれらの欠陥がウイスキーの破壊源となっていることを示唆している。シリコンオイルから生成したウイスキーの引張試験後の破面をSEMにより観察したり、あるいはTEMにより回折条件を変えて調べても以上のような破壊源となるような欠陥は存在しておらず、ウイスキー強度の実測値が理論値からかなりずれる理由については現段階ではまだ明らかでない。

4. 総括

硫黄を0.1~1.1wt%含有するシリコンオイルを1200°~1400°Cで水素とともに熱分解すると、アルミナ基板上に長さ数cm、径0.1~4 μm の白色で綿状の β -

SiCウイスキーが多量に生成することを見いだした。硫黄含有量の多いシリコンオイルほどウイスキーは生成しやすく、生成量、収率は1300°Cで最大となり、均一な形状で高アスペクト比のものが得られた。硫黄量とウイスキー生成量の結果より、硫黄はウイスキー成長の触媒となっていると推察した。ウイスキーは三角柱状であり、その成長方向は $\langle 111 \rangle$ 方向、三つの側面は $\{211\}$ 面であった。1300°Cで生成したウイスキーの引張強度は、径1.7 μm で14.9GPa、2.9 μm で1.7GPaであり径の増加とともに減少する傾向を示した。また強度、ヤング率は他の原料から生成したウイスキーとほぼ同程度であり、原料の影響は認められなかった。破断はウイスキー軸に対してほぼ垂直に起こり、破断面は $\{111\}$ 面であった。TEM及びSEMによりウイスキー内部や断面を詳しく調べたが、破壊源となるようなボイドや溝は存在していなかった。またウイスキー中の積層欠陥の方向と引張破壊方向とは一致せず、積層欠陥はウイスキーの強度を低下させていないことを明らかにした。

謝辞 透過型電子顕微鏡による観察に御助言を頂いた東京大学物性研究所・竹内伸教授及び北海道大学工学部・義家敏正助手に深く感謝します。また、本研究の一部が文部省科学研究費補助金(課題番号60550558)によったことを付記し、謝意を表す。

文献

- 1) 瀬高信雄, 河嶋千尋, 窯協, 76, 26-31 (1968).
- 2) J. J. Coner, *Mater. Res. Bull.*, 4, 279-88 (1969).
- 3) H. P. Kirchner and P. Knoll, *J. Am. Ceram. Soc.*, 46, 299-300 (1963).
- 4) K. M. Mertz, "Silicon Carbide", Ed. by J. R. O'Connor and J. Smiltens, Pergamon Press (1960) pp. 73-83.
- 5) 江頭 誠, 勝木宏昭, 森 雅巳, 金子浩昭, 倉橋 渡, 川角正八, 窯協, 93, 535-40 (1985).
- 6) J. J. Petrovic, J. V. Milewski, D. L. Rohr and F. D. Gac, *J. Mater. Sci.*, 20, 1167-77 (1985).
- 7) L. I. van Torne, *J. Appl. Phys.*, 37, 1849-51 (1966).
- 8) N. K. Sharma, W. S. Williams and A. Zangvil, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, 715-20 (1984).
- 9) 岩永 浩, 柴田 昇, 勝木宏昭, 江頭 誠, 窯協, 94, 900-02 (1986).
- 10) H. Iwanaga, T. Yoshiie, H. Katsuki, M. Egashira and S. Takeuchi, *J. Mater. Sci. Letter*, 5, 946-48 (1986).
- 11) 日本興業標準調査会, "炭素繊維試験方法", JISR 7601, 8-16 (1986).
- 12) 江頭 誠, 工業材料, 33, 6-9 (1985).
- 13) J. V. Milewski, F. D. Gac, J. J. Petrovic and S. R. Skaggs, *J. Mater. Sci.*, 20, 1160-66 (1985).
- 14) G. A. Bootsma, W. F. Knippenger and G. Verspui, *J. Cryst. Growth*, 11, 297-309 (1971).
- 15) L. Patrich and D. R. Hamilton, *J. Appl. Phys.*, 31, 112-16 (1960).
- 16) 窯業協会編集委員会講座小委員会編, "セラミックスの機械的性質", 窯業協会 (1979) pp. 10-12.
- 17) A. J. G. Op Het Veld and J. D. B. Veldkamp, *Fiber Sci. Tech.*, 2, 269-81 (1970).
- 18) "Whisker Technology", Ed. by A. P. Levitt, Wiley-Interscience, (1970) pp. 1-13.
- 19) S. R. Nutt, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, 428-31 (1984).