



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0125576
(43) 공개일자 2024년08월19일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
<i>C01B 21/068</i> (2006.01) <i>C04B 35/584</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
<i>C01B 21/068</i> (2013.01)
<i>C04B 35/584</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7020044</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2022년12월16일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년06월17일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/046411</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2023/120422
국제공개일자 2023년06월29일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2021-207697 2021년12월22일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
가부시끼가이샤 도꾸야마
일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1</p> <p>(72) 발명자
가와이, 히데아키
일본 7458648 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1반 1
고 가부시끼가이샤 도꾸야마 내
이시모토, 류지
일본 7458648 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1반 1
고 가부시끼가이샤 도꾸야마 내</p> <p>(74) 대리인
장수길, 박보현</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **질화규소 분말**

(57) 요약

본 발명은, β화율이 80% 이상이고, 결정 변형이 1.0×10^{-3} 이상인 것을 특징으로 하는 질화규소 분말이다. 본 발명에 따르면, 1800℃ 정도의 저온에 있어서도 소결성이 높은 질화규소 분말을 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C01P 2002/70 (2013.01)

C01P 2004/51 (2013.01)

C01P 2006/12 (2013.01)

C01P 2006/80 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

β 화율이 80% 이상이고, 결정 변형이 1.0×10^{-3} 이상인 것을 특징으로 하는 질화규소 분말.

청구항 2

제1항에 있어서, 레이저 회절 산란법에 의해 측정하여 얻어진 입도 분포를 나타내는 체적 기준의 누적 곡선에 있어서의 50% 값(D50)이 0.5 내지 $3\mu\text{m}$, 상기 누적 곡선에 있어서의 90% 값(D90)이 $5\mu\text{m}$ 이하인, 질화규소 분말.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, BET 1점법에 의해 측정되는 비표면적이 7 내지 $20\text{m}^2/\text{g}$ 인, 질화규소 분말.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 전체 산소량이 1 내지 10질량%인, 질화규소 분말.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 철 및 알루미늄의 함유량이 각각 500ppm 이하, 상기 금속을 포함한 불순물 금속의 총 함유량이 1000ppm 이하인, 질화규소 분말.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 질화규소 분말의 성형체를 질소 분위기 하에서 소성하는 것을 특징으로 하는 질화규소 소결체의 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 신규의 질화규소 분말에 관한 것이다. 상세하게는, 소결성이 개량된 β 형 질화규소 분말을 제공하는 것이다.

배경기술

[0002] 질화규소 분말에 각종 소결 보조제를 첨가하고, 고온에서 소결시킨 질화규소 소결체는, 각종 세라믹스 소결체 중에서도, 경량이고 또한 상온으로부터 고온까지의 기계적 강도가 강하고, 내약품성, 전기 절연성이 우수한 것 등의 특징이 있고, 볼 베어링 등의 내마모용 부재, 고온 구조용 부재로서 사용되고 있다. 또한 보조제의 종류나 소결 조건을 연구함으로써, 열전도성도 높이는 것이 가능하기 때문에, 얇고 강도가 높은 방열용 기관 재료로서도 사용되도록 되어 왔다.

[0003] 질화규소 분말의 결정 형태로서는, α 형과 β 형이 존재하는 것이 알려져 있다. 그 중, α 형 질화규소 분말은, 소결 과정에서 β 형으로서 재석출함으로써, 치밀하고 열전도율이 높은 소결체를 얻을 수 있기 때문에, 현재 널리 사용되고 있다(비특허문헌 1 참조).

[0004] 한편, 연소 합성법 등으로 얻어지는 β 형 질화규소 분말은, α 형 질화규소 분말에 비해 소결성이 나쁜 것으로 되어 있고, 소결체를 제조하는 기술로서, 예를 들어 평균 입경 $0.5\mu\text{m}$ 의 β 형 질화규소 분말과, 산화이테르븀 및 질화규소-마그네슘 분말을 포함하는 소결 보조제를 포함하는 그린 시트(피소성체)를 10기압의 가압 질소 중, 1900°C 에서 2 내지 24시간 소결을 행하여, 질화규소 소결체를 얻는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 1 참조).

[0005] 상기한 바와 같이 β 형 질화규소 분말을 사용하여 소결체를 제조하는 경우는, 고온, 고압을 필요로 하고 있었다.

[0006] 상기 문제에 대하여, 질화규소 분말의 입도 분포를 조정함으로써 소결성을 향상시키는 것도 제안되어 있지만(특

허문헌 2 참조), 공업적인 실시예 있어서 더한층의 소결성의 개량이 요망된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2002-128569호 공보
(특허문헌 0002) W02021/107021호 공보

비특허문헌

- [0008] (비특허문헌 0001) 일본 선박용 기관 학회지, 1993년 9월, 제28권, 제9호, p548-556

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 따라서, 본 발명의 목적은, 저온에 있어서도 소결성이 높은 질화규소 분말을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 분말을 구성하는 β형 질화규소의 결정 변형을 제어함으로써, 상기 목적을 달성할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하는 데 이르렀다.
[0011] 즉, 본 발명에 따르면, β 화율이 80% 이상이고, 결정 변형이 1.0×10^{-3} 이상인 것을 특징으로 하는 질화규소 분말이 제공된다.

발명의 효과

- [0012] 본 발명의 질화규소 분말에 의하면, 소성 온도가 1800°C 정도인 저온에 있어서도 양호한 소결성을 발휘하기 때문에, 질화규소의 분해를 방지하기 위한 가압을 거의 행하지 않고, 치밀하고, 열전도성 및 강도가 높은 소결체를 얻는 것이 가능해진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 본 발명의 질화규소 분말은, β 화율이 80% 이상, 바람직하게는 85% 이상, 보다 바람직하게는 90% 이상이다.
[0014] 또한, 질화규소 분말의 β 화율이란, 질화규소 분말에 있어서의 α상과 β상의 합계에 대한 β상의 피크 강도 비율 $[100 \times (\beta \text{상의 피크 강도}) / (\alpha \text{상의 피크 강도} + \beta \text{상의 피크 강도})]$ 를 의미하고, CuK α 선을 사용한 분말 X선 회절(XRD) 측정에 의해 구해진다. 더 상세하게는, C.P.Gazzara and D.R.Messier: Ceram.Bull., 56(1977), 777-780에 기재된 방법에 의해, 질화규소 분말의 α상과 β상의 중량 비율을 산출함으로써 구해진다.
[0015] 본 발명의 질화규소 분말은, 결정 변형이 1.0×10^{-3} 이상으로 조정된 것인 것이 중요하다. 즉, 본 발명자들의 연구에 의해, 결정 변형이 질화규소 분말의 소결성에 영향을 미치는 것, 또한 이러한 결정 변형을 특정값 이상으로 조정함으로써, 소결성의 개량 효과가 현저하게 나타나는 것이 판명되었다.
[0016] 상기 질화규소 분말의 결정 변형은 소결성의 개량 효과를 높이는 관점에서, 바람직하게는 2.0×10^{-3} 이상이고, 보다 바람직하게는 3.0×10^{-3} 이상이고, 더욱 바람직하게는 5.0×10^{-3} 이상이다. 또한, 결정 변형의 상한값은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 질화규소 분말의 결정 변형은 바람직하게는 5.0×10^{-2} 이하, 보다 바람직하게는 3.0×10^{-2} 이하이다.
[0017] 상기 질화규소 분말의 결정 변형은 CuK α 선을 사용한 분말 X선 회절(XRD)에 의해 이하의 수순으로 산정한 값이다.

[0018] 즉, 2θ가 15 내지 80° 의 범위를 0.02° 의 스텝에서 X선 검출기를 주사하여 얻어진 X선 회절 패턴으로부터, β 상의 (101), (110), (200), (201) 및 (210)면의 각각의 적분 폭을 산출하고, 상기 적분 폭을 하기의 식 2의 Williamson-Hall식에 대입하고, 하기의 식 2에 있어서의 「2sinθ/λ」를 X축, 「β cosθ/λ」를 Y축으로 하여 플롯하고, 최소 제곱법에 의해 얻어진 직선의 기울기로부터 결정 변형(η)을 산정한다.

[0019]
$$\beta \cos \theta / \lambda = \eta \times (2 \sin \theta / \lambda) + (1 / D_c) \quad (2)$$

[0020] (β: 적분 폭(rad), θ: 브래그 각도(rad), η: 결정 변형, λ: X선 파장, Dc: 결정 직경(nm))

[0021] 본 발명의 질화규소 분말에 있어서, 다른 특성은 특별히 제한되는 것은 아니고, 소결에 사용되는 공지된 질화규소 분말의 특성을 가질 수 있다.

[0022] 예를 들어, 질화규소 분말의 평균 입경 D50은, 0.5 내지 3μm인 것이 바람직하고, 0.7 내지 1.7μm인 것이 보다 바람직하다. 이러한 평균 입경의 질화규소 분말을 사용하면, 소결이 한층 진행되기 쉬워진다. 평균 입경 D50은, 레이저 회절 산란법에 의해 측정하여 얻어진 입도 분포를 나타내는 체적 기준의 누적 곡선에 있어서의 50% 값이다. 또한, 상기 질화규소 분말에 있어서, 입도 분포를 나타내는 체적 기준의 누적 곡선에 있어서의 90% 값인 D90은, 5μm 이하, 바람직하게는 2 내지 5μm인 것이 바람직하다.

[0023] 이러한 입도 분포를 갖는 질화규소 분말을 사용하면, 상기 결정 변형을 조정하는 것에 의한 효과와 더불어, 치밀하고, 열전도성 및 강도가 높은 질화규소 소결체를 한층 얻기 쉬워진다.

[0024] 또한, 질화규소 분말의 비표면적은 7 내지 20m²/g인 것이 바람직하다. 질화규소 분말의 비표면적이 20m²/g을 초과하면, 고용 산소량이 증대되기 쉬워지고, 비표면적이 7m²/g 미만이면, 소결성이 저하되어, 치밀하고, 열전도성 및 강도가 높은 질화규소 소결체가 얻기 어려워지는 경향이 있다. 질화규소 분말의 비표면적은, 보다 바람직하게는 12 내지 15m²/g이다.

[0025] 또한, 본 발명에 있어서 비표면적은, 질소 가스 흡착에 의한 BET 1점법을 사용하여 측정된 BET 비표면적을 의미한다.

[0026] 또한, 본 발명의 질화규소 분말의 전체 산소량은, 특별히 한정되지 않지만 1질량% 이상인 것이 바람직하다. 전체 산소량이란, 상기한 고용 산소(내부 산소)량과, 외부 산소량의 합계이다. 전체 산소량이 이들 하한값 이상이면, 예를 들어 입자 표면의 산화규소 등에 의해 소결이 촉진되기 쉬워진다는 효과가 발휘된다. 또한, 질화규소 분말의 전체 산소량은, 10질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0027] 또한, 본 발명의 질화규소 분말의 고용 산소량은, 0.2질량% 이하인 것이 바람직하다. 고용 산소량이 0.2질량%를 초과하면, 본 발명의 특징인 소성 조건에서 소성하여 얻어지는 질화규소 소결체의 열전도율이 낮아지는 경향이 있다. 고열전도율의 질화규소 소결체를 얻는 관점에서, 질화규소 분말의 고용 산소량은, 특히 0.1질량% 이하가 바람직하다.

[0028] 여기서, 고용 산소량이란, 질화규소 분말의 입자 내부에 고용된 산소(이하, 내부 산소라고도 함)를 의미하고, 입자 표면에 불가피하게 존재하는 SiO₂ 등의 산화물 유래의 산소(이하, 외부 산소라고도 함)는 포함하지 않는다.

[0029] 본 발명의 질화규소 분말은, 후술하는 바와 같이, 질화규소 분말의 분쇄를 비교적 장시간 행함으로써 얻을 수 있지만, 분쇄에 의해 혼입되기 쉬운 금속 불순물의 양이 가급적 낮게 억제된 것이 바람직하다. 구체적으로는, 철 및 알루미늄의 함유량이 각각 500ppm 이하, 바람직하게는 100ppm 이하, 더욱 바람직하게는 50ppm 이하, 상기 금속을 포함한 불순물 금속의 총 함유량이 1000ppm 이하, 바람직하게는 300ppm 이하, 더욱 바람직하게는 200ppm 이하인 것이 바람직하다.

[0030] <질화규소 분말의 제조>

[0031] 본 발명의 질화규소 분말의 제조 방법은, 상술한 특성을 갖는 질화규소 분말이 얻어지는 방법이라면 특별히 한정되지 않는다. 질화규소 분말의 제조 방법으로서, 예를 들어, 실리카 분말을 원료로 하여, 탄소 분말 존재 하에 있어서, 질소 가스를 유통시켜 질화규소를 생성시키는 환원 질화법, 실리콘 분말과 질소를 고온에서 반응시키는 직접 질화법, 할로겐화규소와 암모니아를 반응시키는 이미드 분해법 등을 적용할 수 있지만, 상술한 특성을 갖는 질화규소 분말을 제조하기 쉬운 관점에서, 직접 질화법이 바람직하고, 그 중에서도 자기 연소법을 이용하는 직접 질화법(연소 합성법)이 보다 바람직하다.

[0032] 연소 합성법은, 실리콘 분말을 원료로서 사용하여, 질소 분위기 하에서 원료 분말의 일부를 강제 착화하고, 원

료 화합물의 자기 발열에 의해 질화규소를 합성하는 방법이다. 연소 합성법은, 공지된 방법이고, 예를 들어 일본 특허 공개 제2000-264608호 공보, 국제 공개 제2019/167879호 등을 참조할 수 있다.

- [0033] 상기 연소 합성법에 있어서 사용하는 상기 원료 분말은, 실리콘 분말을 적어도 포함하고, 바람직하게는 실리콘 분말 및 희석제를 함유한다. 이하와 같이, 원료 분말을 조제함으로써, 본 발명의 질화규소 분말을 얻기 쉬워진다.
- [0034] 원료 분말에 포함되는 실리콘 분말의 평균 입경은, 바람직하게는 1 내지 20 μm 이고, 보다 바람직하게는 2 내지 10 μm 이다.
- [0035] 희석제로서는, 질화규소 분말을 사용하는 것이 바람직하다. 해당 희석제로서 사용하는 질화규소 분말의 평균 입경은, 바람직하게는 0.1 내지 10 μm 이고, 보다 바람직하게는 0.5 내지 5 μm 이다.
- [0036] 또한, 상기 실리콘 분말 및 질화규소 분말의 평균 입경은, 레이저 회절 산란법에 의해 측정하여 얻어진 입도 분포를 나타내는 체적 기준의 누적 곡선에 있어서의 50% 값이다.
- [0037] 원료 분말에 있어서의 실리콘 분말의 함유량은, 바람직하게는 50 내지 95질량%이고, 보다 바람직하게는 70 내지 90질량%이다. 또한, 원료 분말에 있어서의 희석제의 함유량은, 바람직하게는 5 내지 50질량%이고, 보다 바람직하게는 10 내지 30질량%이다. 희석제의 함유량이 이들 하한값 이상이면, 원료 분말의 발열이 저감되어, 온도의 컨트롤이 용이해진다. 희석제의 함유량이 이들 상한값 이하이면, 반응 용기 내에 충전된 원료 분말 전반에 금속의 질화 연소열을 용이하게 전파시킬 수 있다.
- [0038] 원료 분말에는, 실리콘 분말 및 필요에 따라 사용되는 희석제 이외의 기타의 성분을 포함해도 된다. 기타의 성분으로서, 예를 들어 염화나트륨, 염화암모늄 등의 염화물, 산화칼슘, 산화이트륨, 산화마그네슘 등의 산화물 등을 들 수 있다. 기타의 성분은, 원료 분말 전량 기준으로 바람직하게는 10질량% 이하, 보다 바람직하게는 5질량% 이하, 더욱 바람직하게는 1질량% 이하, 더욱 바람직하게는 0질량%이다.
- [0039] 상기 질화규소 분말의 제조 방법에 있어서, 고순도의 원료를 사용함으로써, 고용 산소량을 상기 범위로 낮게 억제할 수 있다. 예를 들어, 직접 질화법에 의해 질화규소 분말을 제조하는 경우는, 사용하는 원료로서, 내부에 산소가 고용되는 요인이 없는 실리콘 분말을 사용하는 것이 바람직하고, 구체적으로는, 반도체 그레이드의 실리콘 유래, 예를 들어 상기 실리콘을 절단 등의 가공 시에 발생하는 절삭분을 대표로 하는 실리콘 분말을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 반도체 그레이드의 실리콘은, 벨자식 반응 용기 내에서, 고순도의 트리클로로실란과 수소를 반응시키는, 소위 「지멘스법」에 의해 얻어지는 다결정 실리콘이 대표적이다.
- [0040] 연소 합성법에 있어서, 상술한 원료 분말은, 반응 용기(세터)에 충전된다. 반응 용기는, 세라믹스제, 흑연제 등의 내열성의 반응 용기인 것이 바람직하다. 본 발명의 질화규소 분말을 얻기 쉽게 하는 관점에서, 반응 용기 내의 원료 분말층의 벌크 밀도는, 바람직하게는 0.1 내지 1.0g/cm³의 범위, 보다 바람직하게는 0.3 내지 0.7g/cm³의 범위로 설정하는 것이 바람직하다.
- [0041] 본 발명의 질화규소 분말의 제조 방법에 있어서, 상기 결정 변형의 조정 방법은 특별히 제한되는 것은 아니고, 또한 상기 연소 합성법을 채용함으로써 어느 정도 큰 결정 변형을 갖는 β 형 질화규소 분말이 얻어지지만, 특정한 분쇄를 비교적 장시간 더 행함으로써, 결정 변형을 상기 범위까지 크게 하는 것이 가능하다. 상기 분쇄 방법으로서, 진동 볼 밀과 같이 세어가 걸리기 쉬운 분쇄기를 사용하여, 상기 결정 변형이 될 때까지 분쇄하는 방법을 들 수 있다.
- [0042] 예를 들어, 진동 볼 밀에 의한 분쇄의 구체적인 조건을 들면, 직경 10 내지 20mm의 볼을 겹보기 충전율로 70 내지 95%, 바람직하게는 75 내지 90%가 되도록 충전하고, 질화규소 분말을, 볼을 충전 후의 공극의 50 내지 100%, 바람직하게는 60 내지 80% 충전하고, 진동 폭 4 내지 16mm, 바람직하게는 5 내지 13mm, 진동수 600 내지 2000회/분, 바람직하게는 1000 내지 1500회/분, 중력 가속도 배율 4 내지 10G, 바람직하게는 4 내지 7G의 조건으로 하는 것이 바람직하다. 상기 조건에 있어서, 분쇄를 5 내지 20시간, 바람직하게는 10 내지 15시간 행하는 것이 바람직하다. 또한, 분쇄 중의 온도는, 50 내지 120 $^{\circ}\text{C}$ 가 되도록 조정하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0043] 또한, 상기 볼로서, 경도가 β 형 질화규소와 거의 동등한 재질인 것, 구체적으로는, 질화규소 소결체를 포함하는 볼을 사용함으로써, 분쇄를 장시간 행한 경우의 미분의 발생을 적절하게 억제하면서 결정 변형을 조정할 수 있어 바람직하다. 또한, 공재(共材)의 사용에 의해, 분쇄하여 얻어지는 질화규소 분말의 볼로부터의 오염을 효과적으로 방지하는 것도 가능해진다.
- [0044] 또한, 분쇄에 있어서, 에탄올 등의 분쇄 보조제를 필요에 따라 사용할 수 있다. 또한, 분쇄에 의해 생성된

미분은, 상기 입도 분포로 조정하기 위해, 일부를 커트하는 것도 필요에 따라 실시할 수 있다.

[0045] [질화규소 소결체의 제조 방법]

[0046] 본 발명은 상기 질화규소 분말의 성형체를 질소 분위기 하에서 소성하는 것을 특징으로 하는 질화규소 소결체의 제조 방법도 제공한다. 상기 소결체의 형상은 특별히 제한되지 않지만, 기관이 대표적이고, 이러한 질화규소 소결 기관의 대표적인 제조 방법을 예시하면, 상기한 본 발명의 질화규소 분말과 소결 보조제를 함유하고, 알루미늄 원소의 총 함유량이 800ppm 이하로 조정된 그린 시트를, 불활성 가스 분위기 및 0.1MPa·G 이상 0.5MPa·G 미만의 압력 하, 1200 내지 1800℃의 온도로 가열하여 질화규소를 소결하는 방법을 들 수 있다.

[0047] 상기 방법에 있어서는, 질화규소 분말의 β화율이 높음에도 불구하고, 특정한 결정 변형을 갖는 본 발명의 질화규소분을 사용함으로써, 저온이면서 저정압에서 치밀한 소결을 행하는 것을 가능하게 하여, 높은 열전도성 및 강도를 갖는 질화규소 소결 기관을 얻을 수 있다.

[0048] 상기 질화규소 소결 기관의 제조 방법에 있어서, 소결 보조제는, 공지된 것이 특별히 제한없이 사용되지만, 특히, 산소를 갖지 않는 화합물을 포함하는 소결 보조제를 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 소결 보조제를 사용함으로써, 얻어지는 질화규소 소결체의 열전도율의 저하를 방지할 수 있다.

[0049] 상기 산소를 갖지 않는 화합물로서는, 희토류 원소 또는 마그네슘 원소를 포함하는 탄질화물계의 화합물(이하, 특정한 탄질화물계의 화합물이라고도 함)이 바람직하다. 이러한, 특정한 탄질화물계의 화합물을 사용함으로써, 더 효과적으로 열전도율이 높은 질화규소 소결체를 얻기 쉬워진다. 이 이유는 명확하지는 않지만, 상기 특정한 탄질화물계의 화합물이, 질화규소 분말에 포함되는 산소를 흡착하는 게터제로서 기능하여, 결과적으로 열전도율이 높은 질화규소 소결체가 얻어지는 것이라고 추정된다.

[0050] 희토류 원소를 포함하는 탄질화물계의 화합물에 있어서, 희토류 원소로서는, Y(이트륨), La(란탄), Sm(사마륨), Ce(세륨) 등이 바람직하다. 희토류 원소를 포함하는 탄질화물계의 화합물로서는, 예를 들어 $Y_2Si_4N_6C$, $Yb_2Si_4N_6C$, $Ce_2Si_4N_6C$ 등을 들 수 있고, 이것들 중에서도, 열전도율이 높은 질화규소 소결체를 얻기 쉽게 하는 관점에서, $Y_2Si_4N_6C$, $Yb_2Si_4N_6C$ 가 바람직하다. 마그네슘 원소를 포함하는 탄질화물계의 화합물로서는, 예를 들어 $MgSiN_2$, $MgSi_4N_6C$ 등을 들 수 있다. 또한, 이들 특정한 탄질화물계의 화합물은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0051] 또한, 소결 보조제는, 상기 산소를 갖지 않는 화합물에 더하여, 금속 산화물을 더 포함할 수 있다. 소결 보조제가, 금속 산화물을 함유함으로써, 질화규소 분말의 소결이 진행되기 쉬워져, 더 치밀하고 강도가 높은 소결체를 얻기 쉬워진다.

[0052] 금속 산화물로서는, 예를 들어 이트리아(Y_2O_3), 마그네시아(MgO), 세리아(CeO) 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 이트리아가 바람직하다. 금속 산화물은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0053] 소결 보조제에 포함되는, 상기 특정한 탄질화물계의 화합물을 대표로 하는 산소를 갖지 않는 화합물과 금속 산화물의 질량비(산소를 갖지 않는 화합물/금속 산화물)는, 바람직하게는 0.2 내지 4이고, 보다 바람직하게는 0.6 내지 2이다. 이러한 범위이면, 더 치밀하고, 열전도율이 높은 질화규소 소결체를 얻기 쉬워진다.

[0054] 또한, 상기 그린 시트에 있어서의 소결 보조제의 함유량은, 질화규소 분말 100질량부에 대하여, 바람직하게는 3 내지 20질량부이고, 보다 바람직하게는 7 내지 10질량부이다.

[0055] 또한, 상기 그린 시트는, 결합제를 사용하여 성형할 수 있다. 이 경우, 그린 시트는 후술하는 성형용 조성물을 시트 형상으로 성형하고, 이것을 필요에 따라 건조시키고, 공지된 조건에서 탈지를 행함으로써 결합제를 제거하여 소성에 제공된다.

[0056] 결합제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 폴리비닐알코올, 폴리비닐부티랄, 메틸셀룰로오스, 알긴산, 폴리에틸렌 글리콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 아크릴 수지 등을 들 수 있다.

[0057] 그린 시트의 제조에 사용하는 결합제의 함유량은, 질화규소 분말 100질량부에 대하여, 바람직하게는 1 내지 30질량부이고, 성형 방법에 따라 적절히 그 비율을 결정하면 된다.

[0058] 상기 그린 시트의 알루미늄 원소의 총 함유량(질량)은 800ppm 이하인 것이 바람직하다. 즉, 본 발명에 있어서 사용하는 그린 시트는, 알루미늄 원소의 양이 매우 적은 것이고, 이것에 의해 얻어지는 질화규소 소결체의 알루미늄 원소의 함유량을 이러한 범위로 낮게 억제할 수 있어, 높은 열전도율을 발휘하는 것이 가능해진다. 그린

시트의 알루미늄 원소의 총 함유량은, 바람직하게는 700ppm 이하이고, 보다 바람직하게는 600ppm 이하이다.

[0059] 본 발명에 있어서 사용하는 그린 시트의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 질화규소 분말 및 소결 보조제를 적어도 함유하는 성형용 조성물을, 공지된 성형 수단에 의해 성형하는 방법을 들 수 있다. 공지된 성형 수단으로서는, 예를 들어 프레스 성형법, 압출 성형법, 사출 성형법, 닥터 블레이드법 등을 들 수 있지만, 특히, 닥터 블레이드법이 적합하다.

[0060] 또한, 성형용 조성물에는, 취급 용이함이나, 성형의 용이함 등의 관점에서, 용제를 함유시켜도 된다. 용제로서는, 특별히 한정되지 않고, 알코올류, 탄화수소류 등의 유기 용제, 물 등을 들 수 있지만, 본 발명에 있어서는, 물을 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 질화규소 분말, 소결 보조제 및 물을 포함하는 성형용 조성물을 성형하여, 그린 시트를 얻는 것이 바람직하다. 용제로서 물을 사용하는 경우에는, 유기 용제를 사용하는 경우와 비교하여, 환경 부하가 저감되어 바람직하다.

[0061] 상기 질화규소 소결체의 제조 방법에 있어서는, 상기한 그린 시트를 필요에 따라 탈지 후, 일정한 조건 하에서 소성하여, 질화규소를 소결시킨다. 상기 소성에 있어서 그린 시트에는 미리 질화붕소 분말을 포함하는 이형제를 도포하는 것이 일반적이다.

[0062] 상기 소성은, 불활성 가스 분위기 하에 있어서 행한다. 불활성 가스 분위기 하란, 예를 들어 질소 분위기 하, 또는 아르곤 분위기 하 등을 의미한다. 또한, 소성은 상기 불활성 가스 분위기 하에 있어서, 0MPa·G 이상 0.1 MPa·G 미만의 압력 하에서 행하는 것이 바람직하다. 또한, 압력은, 바람직하게는 0MPa·G 이상 0.05MPa·G 이하인 것이 바람직하다. 여기서, 압력 단위의 MPa·G의 말미의 G는 게이지 압력을 의미한다.

[0063] 이러한 소성 조건에 있어서는 고압을 필요로 하지 않기 때문에, 머플로, 관상로 등의 배치로에서 행할 수도 있고, 푸셔로 등의 연속로에서 행하는 것도 가능하다.

[0064] 그린 시트는, 1500 내지 1800℃의 온도로 가열하여 소성시킨다. 온도가 1500℃ 미만이면 질화규소의 소결이 진행되기 어려워지고, 1800℃를 초과하면 질화규소가 분해되기 쉬워진다. 이러한 관점에서, 소성시킬 때의 가열 온도는, 1600 내지 1800℃가 바람직하다. 또한, 소성 시간은 특별히 한정되지 않지만, 3 내지 20시간 정도로 하는 것이 바람직하다.

[0065] 또한, 상기 그린 시트의 형성에 결합제를 사용하는 경우, 결합제 등의 유기 성분의 제거는, 탈지 공정을 마련하여 행하는 것이 바람직하다. 상기 탈지 조건은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 그린 시트를 공기 중 또는 질소, 아르곤 등의 불활성 분위기 하에서 450 내지 650℃로 가열함으로써 행하면 된다.

[0066] 또한, 질화규소 소결 기관은, 소성 후, 필요에 따라 블라스트 처리를 행하여 부착되는 질화붕소 분말을 포함하는 이형제 등의 부착물을 제거하여 제품이 된다.

[0067] **실시예**

[0068] 이하, 본 발명을 더 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 나타내지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 실시예에 있어서, 각종 물성의 측정은 이하의 방법에 의해 행한 것이다.

[0069] (1) 질화규소 분말의 β 화율

[0070] 질화규소 분말의 β 화율은, CuKα 선을 사용한 분말 X선 회절(XRD) 측정에 의해 구하였다. 구체적으로는, C.P.Gazzara and D.R.Messier: Ceram.Bull., 56(1977), 777-780에 기재된 방법에 의해, 질화규소 분말의 α 상과 β 상의 중량 비율을 산출하고, β 화율을 구하였다.

[0071] (2) 질화규소 분말의 결정 변형

[0072] CuKα 선을 사용한 분말 X선 회절(XRD)에 의해 다음의 수순으로 산정했다. 2θ가 15 내지 80°의 범위를 0.02°의 스텝에서 X선 검출기를 주사하여 얻어진 시료 분말의 X선 회절 패턴으로부터, β 상의 (101), (110), (200), (201) 및 (210)면의 각각의 적분 폭을 산출하고, 상기 적분 폭을 하기의 식 2의 Williamson-Hall식에 대입. 하기의 식 2에 있어서의 「2sinθ/λ」를 X축, 「βcosθ/λ」를 Y축으로 하여 플롯하고, 최소 제곱법에 의해 얻어진 직선의 기울기로부터 결정 변형(η)을 산정했다.

[0073]
$$\beta \cos \theta / \lambda = \eta \times (2 \sin \theta / \lambda) + (1 / D_c) \quad (2)$$

[0074] (β: 적분 폭(rad), θ: 브래그 각도(rad), η: 결정 변형, λ: X선 파장, Dc: 결정 직경(nm))

- [0075] (3) 질화규소 분말의 입자경
- [0076] (i) 시료의 전처리
- [0077] 시료의 질화규소 분말의 전처리로서, 질화규소 분말을 공기 중에서 약 500℃의 온도에서 2시간 소성 처리를 행하였다. 상기 소성 처리는, 입자경 측정에 있어서, 질화규소 분말의 표면 산소량이 적거나, 분쇄 시의 분쇄 보조제 등에 의해 입자 표면이 소수성 물질로 덮여, 입자 그 자체가 소수성을 나타내고 있는 경우가 있고, 이러한 경우, 물에 대한 분산이 불충분해져 재현성이 있는 입자경 측정이 곤란해지는 경우가 있다. 그 때문에, 시료의 질화규소 분말을 공기 중에서 200℃ 내지 500℃ 정도의 온도에서 수 시간 소성 처리함으로써 질화규소 분말에 친수성을 부여하고, 수용매에 분산되기 쉬워져 재현성이 높은 입자경 측정이 가능해진다. 이때, 공기 중에서 소성해도 측정되는 입자경에는 거의 영향이 없는 것을 확인하였다.
- [0078] (ii) 입자경의 측정
- [0079] 최대 100mL의 표선을 갖는 비이커(내경 60mm φ, 높이 70mm)에, 45mL의 물과 농도 5질량%의 피로인산나트륨 5mL를 넣어 잘 교반한 후, 귀이개 한 스푼 정도의 시료의 질화규소 분말을 투입하고, 초음파 호모이나이저((주)니혼 세이키 세이사쿠쇼제 US-300E, 칩 직경 26mm)에 의해 AMPLITUDE(진폭) 50%(약 2암페어)로 2분간, 질화규소 분말을 분산시켰다. 상기 칩은 그 선단이 비이커에 20mL의 표선의 위치까지 삽입하여 분산을 행하였다. 이어서, 얻어진 질화규소 분말의 분산액에 대하여, 레이저 회절·산란법 입도 분포 측정 장치(마이크로트랙·벨(주)제 마이크로트랙 MT3300EXII)를 사용하여 입도 분포를 측정했다. 측정 조건은, 용매는 물(굴절률1.33)을 선택하고, 입자 특성은 굴절률 2.01, 입자 투과성은 투과, 입자 형상은 비구형을 선택했다. 상기한 입자경 분포 측정에서 측정된 체적 기준의 입자경 분포의 누적 곡선이 50%가 되는 입자경을 D50, 90%가 되는 입자경을 D90이라고 했다.
- [0080] (4) 질화규소 분말의 비표면적
- [0081] 질화규소 분말의 비표면적은, (주)마운테크제의 BET법 비표면적 측정 장치(Macsorb HM model-1201)를 사용하여, 질소 가스 흡착에 의한 BET 1점법을 사용하여 측정했다.
- [0082] 또한, 상술한 비표면적 측정을 행하기 전에, 측정하는 질화규소 분말은 사전에 공기 중에서 600℃, 30분 열처리를 행하여, 분말 표면에 흡착되어 있는 유기물을 제거했다.
- [0083] (5) 질화규소 분말의 전체 산소량, 고용 산소량
- [0084] 질화규소 분말의 고용 산소량은, 불활성 가스 용해-적외선 흡수법에 의해 측정했다. 측정은, 산소·질소 분석 장치(HORIBA사제 「EMGA-920」)에 의해 행하였다.
- [0085] 시료로서 각 실시예, 비교예에서 사용한 질화규소 분말 25mg을 주석 캡슐에 봉입(주석 캡슐은 LECO제의 Tin Capsule을 사용)하여 그래파이트 도가니에 도입하고, 5.5kW로 20초간 가열하여, 흡착 가스의 탈가스를 행한 후, 0.8kW로 10초, 0.8kW부터 4kW까지 350초 걸려서 승온하고 그 동안에 발생한 이산화탄소의 양을 측정하고, 산소 함유량으로 환산했다. 350초의 승온 중, 초기에 발생하는 산소가, 질화규소 입자의 표면에 존재하는 산화물 유래의 산소(외부 산소)이고, 늦게 발생하는 산소가 질화규소의 결정에 고용되는 고용 산소(내부 산소)에 상당하는 점에서, 미리 측정된 백그라운드를 차감한 이들 2개의 측정 피크의 벨리에 상당하는 부분으로부터 수선을 긋고, 2개의 피크를 분리했다. 각각의 피크 면적을 비례 배분함으로써, 고용 산소(내부 산소)량과, 외부 산소량을 산출했다.
- [0086] (6) 질화규소 분말 중, 성형체 중의 불순물 금속량
- [0087] 질화규소 분말 중, 성형체 중의 철, 알루미늄 원소 및 그밖의 불순물 금속량은, 유도 결합 플라즈마 발광 분광 분석 장치(서모픽서 사이언티픽사제 「iCAP 6500 DUO」)를 사용하여 측정했다.
- [0088] (7) 질화규소 소결 기관의 세공의 적산 용적
- [0089] 시료로서, 2×2×(0.04)cm의 크기의 것을 질화규소 소결 기관으로부터 임의로 20매 잘라내고, 각 시료에 대하여, 측면으로부터의 압입의 영향을 없애기 위해, 시료의 측면을 평면의 주연이 0.1mm 가라앉도록, 세공에 침입하지 않는 고점도 수지(에폭시 수지)에 딥핑하여 측면을 밀봉했다. 이와 같이 하여 얻어진 시료에 대하여, 수은 포로시미터(Micromeritics사제, 상품명: 오토포어 IV9520)에 의해 세공 직경 분포 곡선을 얻고, 이것으로부터, 소정의 범위의 적산 용적을 구하여, 시료의 평균값으로서 나타냈다.

- [0090] (8) 성형체의 밀도
- [0091] 자동 비중계(신코 덴시(주)제: DMA-220H형)를 사용하여 각각의 성형체에 대하여 밀도를 측정하고, 15피스의 평균값을 성형체의 밀도로 했다.
- [0092] (9) 질화규소 소결 기관의 열전도율
- [0093] 시료의 질화규소 소결체의 열전도율은, NETZCH제 LFA467을 사용한 플래시법에 의해 측정했다. 열전도율은, 열 확산율과 소결체 밀도와 소결체 비열의 승산에 의해 구해진다. 또한, 질화규소 소결체의 비열은 0.68(J/g·K)의 값을 채용했다. 소결체 밀도는, 자동 비중계(신코 덴시(주)제: DMA-220H형)를 사용하여 측정했다.
- [0094] 상기 열전도율의 측정은, 질화규소 소결체의 표면을 블라스트 처리한 후, 표면에 Au 코팅 및 카본 코팅을 한 후에 행하였다.
- [0095] (10) 3점 굽힘 강도
- [0096] ISO DIS 23242: 2019에 준거하여, 질화규소 소결 기관의 3점 굽힘 강도를 측정했다.
- [0097] <실시에 1>(질화규소 분말 A)
- [0098] 실리콘 분말(반도체 그레이드, 평균 입경 5 μ m)과, 희석제인 질화규소 분말(평균 입경 1.5 μ m)을 혼합하여, 원료 분말(Si: 80질량%, Si₃N₄: 20질량%)을 얻었다. 해당 원료 분말을 반응 용기에 충전하여, 원료 분말층을 형성시켰다. 이어서, 해당 반응 용기를 착화 장치와 가스의 급배 기구를 갖는 내압성의 밀폐식 반응기 내에 설치하여, 반응기 내를 감압하여 탈기 후, 질소 가스를 공급하여 질소 치환했다. 그 후, 질소 가스를 조금씩 공급하여, 0.7MPa까지 상승시켰다. 소정의 압력에 도달한 시점(착화 시)에서의 원료 분말의 벌크 밀도는 0.5g/cm³였다.
- [0099] 그 후, 반응 용기 내의 원료 분말의 단부에 착화하고, 연소 합성 반응을 행하여, 질화규소를 포함하는 괴상 생성물을 얻었다. 얻어진 괴상 생성물을, 서로 마찰시킴으로써 해쇄한 후, 진동 볼 밀에 적량을 투입하여 12시간 분쇄를 행하였다. 상기 진동 볼 밀에 의한 분쇄는, 직경 15mm의 질화규소 소결체를 포함하는 볼을, 겉보기 충전율 85% 충전하고, 질화규소 조분(粗粉)을 공극에 대하여 70%가 되도록 충전하고, 진동 폭 8mm, 진동수 1200회/분, 중력 가속도 배율 5.6G로 하고, 또한 분쇄 중의 온도는 약 100℃가 되도록 조정했다.
- [0100] 또한, 중력 가속도 배율은, 진동수와 진폭의 원심 효과의 상관 관계에 의해 산출한 값이다. 또한, 상기 분쇄기는, 중금속 오염 방지 대책으로서 용기 내부는 우레탄라이닝을 실시했다. 또한 미분쇄 개시 직전에 분쇄 보조제로서 에탄올을 1질량% 첨가하여 행하였다.
- [0101] 이와 같이 하여 얻어진 질화규소 분말 A의 측정 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0102] 또한, 상기 얻어진 질화규소 분말 A를 사용하여, 이하의 방법에 의해 질화규소 소결 기관을 제조했다.
- [0103] 질화규소 분말 A를 100질량부, 소결 보조제로서, 후술하는 방법에 의해 제조한, Y₂Si₄N₆C 2질량부, MgSi₄N₆C 4질량부 및 이트리아 3질량부를 칭량하고, 물을 분산매로 하여 수지 포트와 질화규소 볼을 사용한 볼 밀에 의해, 24시간 혼합을 행하였다. 또한, 물은 슬러리의 농도가 60wt%가 되도록 미리 칭량하여, 수지 포트 내에 투입했다. 분쇄 혼합 후, 폴리비닐알코올 수지를 22질량부 첨가하고, 다시 12시간 혼합을 행하여 슬러리상의 성형용 조성물을 얻었다. 이어서, 해당 성형용 조성물을, 진공 탈포기를 사용하여 점도 조정하여 도공용 슬러리를 제작했다. 그 후, 이 점도 조정된 성형용 조성물을 닥터 블레이드법에 의해 시트 성형을 행하여, 폭 75cm, 두께 0.35mm의 시트 성형체를 얻었다.
- [0104] 상기한 바와 같이 얻어진 시트 성형체를, 건조 공기 중 550℃의 온도에서 탈지 처리하여, 탈지된 성형체를 얻었다. 그 후, 해당 탈지 후의 성형체를 소성 용기에 넣고, 질소 분위기 및 0.02MPa·G의 압력 하에 있어서, 1780℃에서 9시간 소성을 행하여, 질화규소 소결체를 얻었다. 얻어진 질화규소 소결 기관의 물성을 표 2에 나타냈다.
- [0105] <소결 보조제의 제조 방법>
- [0106] · Y₂Si₄N₆C 분말: 이트리아(신에쯔 가가쿠 고교 가부시킴이샤제), 상기 방법으로 얻어진 질화규소 분말 및 탄소 분말(미츠비시 가가쿠제)을, 하기 반응식을 사용하여 가열 합성을 행하여 제작했다.
- [0107] 8Si₃N₄+6Y₂O₃+15C+2N₂→6Y₂Si₄N₆C+9CO₂

- [0108] · MgSiN₂ 분말: 마그네슘 분말(야마이시 긴조쿠 가부시키키가이샤), 상기 방법으로 얻어진 질화규소 분말 및 금속 규소 분말(자사 보유)을, 하기 반응식을 사용하여 가열 합성을 행하여 제작했다.
- [0109] $Si_3N_4 + Si + 4Mg + 2N_2 \rightarrow 4MgSiN_2$
- [0110] · 이트리아(Y₂O₃) 분말: 신에쯔 가가쿠 고교 가부시키키가이샤제
- [0111] <실시에 2>(질화규소 분말 B)
- [0112] 결정 변형의 상이에 의한 소결성의 차이를 확인하기 위해, 후술하는 비교예 1에서 얻어지는 질화규소 분말 C에 입도 분포를 최대한 맞추도록, 질화규소 분말 A의 제조 방법에 있어서, 진동 불 밀에 의한 분쇄 후의 분말에 대하여, 미분의 일부를 커트한 질화규소 분말을 제조했다.
- [0113] 이와 같이 하여 얻어진 질화규소 분말 B의 측정 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0114] 또한, 상기 얻어진 질화규소 분말 B를 사용하여, 실시예 1과 마찬가지로의 방법에 의해 질화규소 소결 기판을 제조했다. 얻어진 질화규소 소결 기판의 물성을 표 2에 나타냈다.
- [0115] 또한, 상기 얻어진 질화규소 분말, 질화규소 소결체의 Th(토륨), U(우라늄)의 존재량을 상기 방법으로 측정된 결과, 정량 하한(0.5ppbw) 이하였다.
- [0116] <비교예 1>(질화규소 분말 C)
- [0117] 질화규소 분말 A의 제조 방법에 있어서, 분쇄 시간을 4시간으로 한 것 이외는 마찬가지로 하여 질화규소 분말을 제조했다.
- [0118] 이와 같이 하여 얻어진 질화규소 분말 C의 측정 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0119] 또한, 상기 얻어진 질화규소 분말 C를 사용하여, 실시예 1과 마찬가지로의 방법에 의해 질화규소 소결 기판을 제조했다. 얻어진 질화규소 소결 기판의 물성을 표 2에 나타냈다.

표 1

	질화규소 분말 A	질화규소 분말 B	질화규소 분말 C
β비율 (%)	99.2	99.2	99.2
결정 변형	5.7×10^{-3}	2.8×10^{-3}	1.6×10^{-4}
비표면적 (m ² /g)	13.2	8.9	8.2
D50 (μm)	1.1	1.3	1.4
D90 (μm)	2.4	2.5	2.6
진체 산소량 (질량%)	1.55	1.52	1.50
고용 산소량 (질량%)	0.1	0.1	0.1
철 함유량 (ppm)	14	12	11
알루미늄 함유량 (ppm)	23	23	23
불순물 금속 총 함유량 (ppm)	57	57	56

[0120]

표 2

			실시에 1	실시에 2	비교예 1
그린 시트	질화규소 분말 (질량부)	A	100	—	—
		B	—	100	—
		C	—	—	100
	소결 보조제 (질량부)	MgSiN ₂	4	4	4
		Y ₂ Si ₄ N ₆ C	2	2	2
		Y ₂ O ₃	3	3	3
소성 조건	압력 (MPa·G)		0.02	0.02	0.02
	온도 (°C)		1780	1780	1780
소결 기판	물성	상대 밀도 (%)	>99%	>99%	98%
		1 내지 10 μ m의 세공 적산 용적 (ml/cm ²)	2.0 × 10 ⁻⁵	2.2 × 10 ⁻⁵	4.0 × 10 ⁻⁵
		1 내지 100 μ m의 세공 적산 용적 (ml/cm ²)	4.0 × 10 ⁻⁴	4.1 × 10 ⁻⁴	6.0 × 10 ⁻⁴
		알루미늄 원소 농도 (ppm)	200	190	200
		열전도율 (W/mK)	90	90	85
		3점 굽힘 강도 (MPa)	720	715	680

[0121]