

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3648541号

(P3648541)

(45) 発行日 平成17年5月18日(2005.5.18)

(24) 登録日 平成17年2月25日(2005.2.25)

(51) Int.Cl.⁷

C O 4 B 35/584

F I

C O 4 B 35/58 1 O 2 C

C O 4 B 35/58 1 O 2 T

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2000-318912 (P2000-318912)	(73) 特許権者	301021533
(22) 出願日	平成12年10月19日(2000.10.19)		独立行政法人産業技術総合研究所
(65) 公開番号	特開2002-128569 (P2002-128569A)		東京都千代田区霞が関1-3-1
(43) 公開日	平成14年5月9日(2002.5.9)	(74) 代理人	100102004
審査請求日	平成12年10月19日(2000.10.19)		弁理士 須藤 政彦
前置審査		(72) 発明者	平尾 喜代司
			愛知県名古屋市北区名城二丁目2番6-3
			6号
		(72) 発明者	林 裕之
			愛知県名古屋市守山区吉根下江1109番
			地サンモールC号
		(72) 発明者	板谷 清司
			東京都目黒区東が丘1丁目32番23号
		審査官	三崎 仁
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高熱伝導窒化ケイ素セラミックス並びにその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

高熱伝導窒化ケイ素焼結体を製造する方法において、窒化ケイ素粉末に窒化ケイ素マグネシウム ($MgSiN_2$) と希土類酸化物を含む焼結助剤を添加して液相中の酸素含有量を増加させることなく Mg を液相の構成元素として添加し、成形した後、これを $1900^{\circ}C$ 以下の温度で焼結し、焼結体の緻密化 (相対密度で 98% 以上) と平均粒径で $1\mu m$ 以上に粒成長した組織を発達させることにより、窒化ケイ素粒子内部の不純物酸素を著しく低減させて $100W/mK$ 以上の高い熱伝導率を有する緻密な焼結体を作製することを特徴とする高熱伝導窒化ケイ素焼結体の製造方法。

【請求項2】

上記窒化ケイ素マグネシウム ($MgSiN_2$) を含む焼結助剤を $2\sim 10mol\%$ 添加する、請求項1記載の高熱伝導窒化ケイ素焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、優れた特性を有する高熱伝導窒化ケイ素セラミックス及びその製造方法に関するものであり、更に詳しくは、窒化ケイ素マグネシウム ($MgSiN_2$) を焼結助剤として用いることにより、比較的低温での緻密化と粒成長を可能として高熱伝導窒化ケイ素焼結体を製造する方法及びその製品に関するものである。

本発明は、熱機関、熱交換器、ヒートパイプ等の機械部品材料や半導体基板、プリント配

線基板等の電気絶縁材料として用いるのに適した高熱伝導窒化ケイ素焼結体並びにその製造法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】

一般に、構造部材として用いられる材料系については、構造部材としての放熱材料を考えた場合、最も一般的に用いられる金属材料は、 500°C を越える条件下において冷却等を行うことなしに用いることは不可能である。更に、これらの金属材料は、セラミックスに比べて、耐食性、耐酸化性に劣る。更に、導電体であることから、パワーデバイスなど高い放熱性を要求される絶縁基板材料として用いることは難しい。

一方、窒化アルミニウム焼結体、炭化ケイ素焼結体等のセラミック材料は、高い絶縁性と高い熱伝導性を合わせ持つことから、一部、放熱基板材料として使用されるようになってきた。しかし、これらの高熱伝導性セラミックスは、強度、靱性が低く、機械的信頼性に欠けるため、その用途は非常に限られたものであった。

【0003】

次に、窒化ケイ素系の材料については、一般に、窒化ケイ素焼結体は、高い強度と高い靱性を合わせ持つ優れた構造用セラミック材料として知られている。更に、炭化ケイ素や窒化アルミニウムとの結晶構造の類似性から窒化ケイ素結晶も高い熱伝導率を持つ。しかし、多結晶体、即ち、窒化ケイ素焼結体において、 100 W/mK 以上の高い熱伝導率を発現させるには、以下の例1)～例4)に例示するように、高温、高圧窒素中での焼結や、ホットプレス焼結と熱処理を組み合わせた方法など、煩雑で、かつ非常にコストのかかるプロセスが必要であった。また、以下の例3)と例4)では、種結晶添加とシート成形などの成形方法を組み合わせた手法により配向構造を持つ焼結体が作製され、粒子の配向方向で $120\sim 140\text{ W/mK}$ の高い熱伝導率が達成されている。

しかし、これらの焼結体は、著しい熱伝導率の異方性を示し、配向方向に垂直な方向では高熱伝導方向の約半分の熱伝導率しか示さない。

【0004】

例1) 平均粒径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の窒化ケイ素粉末に $0.5\sim 4\text{ mol}\%$ の Y_2O_3 と Nd_2O_3 の等モル混合物を焼結助剤として添加し、 2000°C 、 1000 気圧の窒素圧下で4時間焼結した焼結体の熱伝導率は $100\sim 120\text{ W/mK}$ であった(Journal of the American Ceramic Society, vol. 79, No. 11, pp. 2878-82 (1996))。

【0005】

例2) 比表面積 $5\text{ m}^2/\text{g}$ の窒化ケイ素粉末に $5\text{ wt}\%$ の Y_2O_3 を添加した粉末を1気圧の窒素中、 1800°C 、 40 MPa の一軸加圧下で2時間ホットプレス焼結し、更に、 1850°C で16時間熱処理した試料の熱伝導率はホットプレスの加圧方向に垂直な方向で 110 W/mK であった(Journal of the American Ceramic Society, vol. 82, No. 11, pp. 3105-12 (1999))。

【0006】

例3) 比表面積 $10\text{ m}^2/\text{g}$ の窒化ケイ素粉末に種結晶として5体積%の棒状窒化ケイ素粒子(短軸径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 、長軸径 $10\text{ }\mu\text{m}$)、焼結助剤として $5\text{ wt}\%$ の Y_2O_3 、更に、有機溶剤とバインダーを混合して得られたスラリーをドクターブレード法を用いて、厚さ約 $100\text{ }\mu\text{m}$ に成形し、これを積層して脱脂後、ホットプレスにより緻密化し、更に、9気圧の窒素中、 1850°C で24時間熱処理して配向構造を持つ窒化ケイ素焼結体を得た(特許第2882575号(本出願人による特許))。この焼結体は、粒子配向方向で約 120 W/mK の高い熱伝導率を有するが、粒子の配向方向に垂直な方向での熱伝導率は約 70 W/mK である。

【0007】

例4) 平均粒径約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の窒化ケイ素粉末に種結晶として $5\text{ wt}\%$ の棒状窒化ケイ素粒子(短軸径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 、長軸径 $10\text{ }\mu\text{m}$)、焼結助剤として $0.5\text{ mol}\%$ の Y_2O_3 と

10

20

30

40

50

0.5 mol % Nd_2O_3 、更に、有機溶剤とバインダーを混合して得られたスラリーをドクターブレード法を用いて、厚さ約100 μm に成形し、これを積層して脱脂後、ホットプレスにより緻密化し、更に、300気圧の窒素中、2200℃で4時間熱処理して配向構造を持つ窒化ケイ素焼結体を得ている（日本セラミックス協会学術論文誌、104巻、12月号、pp. 1171-73（1996））。この焼結体は、粒子配向方向で約140 W/mKの高い熱伝導率を有するが、粒子の配向方向に垂直な方向での熱伝導率は約70 W/mKである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

上述したように、これまで、高熱伝導窒化ケイ素焼結体は、高窒素圧下、高温で焼結あるいはホットプレスの後熱処理を行うという高コストのプロセスにより作製されていた。これは、高熱伝導化には、（1）焼結後に残留する低熱伝導のガラス相を低減させるために少ない量の焼結助剤で緻密化を行うこと、（2）粒成長を生じさせ、熱伝導の阻害要因である粒子内部の酸素を低減させること、が必要とされるからである。

このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、上記高コストのプロセスによらないで高熱伝導窒化ケイ素セラミックスを製造する方法を開発することを目標として鋭意研究を積み重ねた結果、窒化ケイ素粉末に少なくとも窒化ケイ素マグネシウム（ MgSiN_2 ）を含む焼結助剤を添加する方法を採用することにより所期の目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明の目的は、高い熱伝導率を持つ窒化ケイ素焼結体を簡便かつ低コストで製造するために、低温で緻密化と粒成長が可能な新しい焼結助剤を開発することにある。

また、本発明は、少なくとも窒化ケイ素マグネシウム（ MgSiN_2 ）を含む焼結助剤を用いて、低温での緻密化と粒成長を可能とする新しい高熱伝導窒化ケイ素セラミックスの製造方法を提供することを目的とするものである。

更に、本発明は、上記製造方法により得られる、100 W/mK以上の高い熱伝導率を有する高熱伝導窒化ケイ素焼結体を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するめの本発明は、以下の技術的手段から構成される。

（1）高熱伝導窒化ケイ素焼結体を製造する方法において、窒化ケイ素粉末に窒化ケイ素マグネシウム（ MgSiN_2 ）と希土類酸化物を含む焼結助剤を添加して液相中の酸素含有量を増加させることなくMgを液相の構成元素として添加し、成形した後、これを1900℃以下の温度で焼結し、焼結体の緻密化（相対密度で98%以上）と平均粒径で1 μm 以上に粒成長した組織を発達させることにより、窒化ケイ素粒子内部の不純物を著しく低減させて100 W/mK以上の高い熱伝導率を有する緻密な焼結体を作製することを特徴とする高熱伝導窒化ケイ素焼結体の製造方法。

（2）上記窒化ケイ素マグネシウム（ MgSiN_2 ）を含む焼結助剤を2～10 mol %添加する、前記（1）記載の高熱伝導窒化ケイ素焼結体の製造方法。

【0010】

【発明の実施の形態】

窒化ケイ素に焼結助剤として、酸化マグネシウム（ MgO ）を添加することが、焼結温度の低下に非常に有効なことは以前から知られている。しかし、 MgO をMg源として添加したのでは、低温焼結は可能であるが粒成長が遅いこと、粒界ガラス相中の酸素含有量を増加させるため、窒化ケイ素粒子内部の酸素量の低減が生じにくいことにより、高熱伝導化は困難であった。

本発明者らは、 MgO に代わるMg源として、非酸化物を探索した結果、 MgSiN_2 が混合・成形など大気中のプロセスにおいても安定であり、かつ比較的低温での緻密化と粒成長が可能であることを見出した。即ち、窒化ケイ素粉末に少なくとも窒化ケイ素マグネシウム（ MgSiN_2 ）粉末を含む焼結助剤を添加することにより、1900℃以下の焼結温度で100 W/mK以上の高い熱伝導率を有する緻密な焼結体を得ることに成功した

10

20

30

40

50

。

【0011】

本発明により、高熱伝導窒化ケイ素焼結体を作製するには、まず、窒化ケイ素原料粉末に少なくとも窒化ケイ素マグネシウム (MgSiN_2) を含む所定量の焼結助剤を添加する

。

この窒化ケイ素マグネシウムとしては、例えば、ケイ化マグネシウム金属粉末 (Mg_2Si) を窒素雰囲気中 1400°C 程度に加熱し合成されたもの (日本セラミックス協会学術論文誌、105巻、934-939ページ、1997年記載の方法) を粉碎して得た粉末が用いられる。

窒化ケイ素原料は、 α 型、 β 型いずれの結晶系のものを用いても良いが、好適には、平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粉末を用いることが望ましい。焼結助剤としては、少なくとも窒化ケイ素マグネシウム (MgSiN_2) を含むものを使用することが重要であり、これ以外に、一般に用いられる焼結助剤、例えば、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Yb_2O_3 等の希土類酸化物、 HfO_2 、 CeO_2 、 ZrO_2 等の酸化物の1種以上を添加することができる。

上記焼結助剤の添加量は、緻密化の方法 (常圧焼結、ガス圧焼結、ホットプレスなど) により異なるが、高熱伝導化の阻害要因となる残留ガラス相をできるだけ低減すること、高熱伝導化には粒成長が必要であるが緻密化の後の粒成長は残留ガラス相が少ないほど速いこと、等の意味から緻密化が可能な最少量に留めることが望ましく、具体的には焼結助剤量として $2\sim 10\text{mol}\%$ が好ましい。

【0012】

次に、これらの原料の混合に当たっては、粉体の混合あるいは混練に用いられる遊星ミル、ポットミル、トロシメルなどの通常の機械を使用することができる。この混合は、湿式、乾式のどちらでも良いが、望ましくは湿式において混合される。湿式混合においては、水、メタノール、エタノール、トルエンなどの溶剤が用いられるが、窒化ケイ素の酸化を抑えるために有機溶媒を用いることが望ましい。有機溶剤を用いた場合は、カチオン性セルローズ、ポリカルボン酸などの分散剤を用いることにより効率良く混合することができる。

【0013】

上記の方法で混合したスラリーから溶媒を乾燥して得た混合粉末を金型を用いて所定の形状に成形する。場合によっては成形密度を高めるため金型成形後に冷間静水圧成形 (CIP) が行われる。また、上記の方法で混合したスラリーに、ポリビニルブチラール等の有機バインダーを適量添加し、ドクターブレード法等によるシート成形、あるいは押出し成形などの成形法を用いて直接シート状の成形体を作製することもできる。

【0014】

次に、上記成形体は、まず、窒素雰囲気中、 $600\sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で仮焼を行い、有機成分を加熱除去した後、 1900°C 以下、 $1700\sim 1900^\circ\text{C}$ の温度、 $1\sim 10$ 気圧の窒素中で $1\sim 24$ 時間焼結する。

本発明は、上記特定の焼結助剤を使用することにより、窒素中の加熱だけで焼結体の緻密化が可能であるが、必要により、ホットプレス処理等を採用することは適宜可能である。本発明により、 1900°C 以下の低温焼結で、焼結体の緻密化 (相対密度で 98% 以上) と平均粒径で $1\mu\text{m}$ 以上に粒成長した組織を発達させることが可能となる。

【0015】

【作用】

本発明者らは、窒化ケイ素の高熱伝導化に関する基礎的な検討を重ねた結果、窒化ケイ素焼結体の高熱伝導化には、焼結体を構成する窒化ケイ素粒子内部の不純物酸素を著しく低減させる必要があること、更に、粒子内部の酸素低減には十分な粒成長が必要なことを見出した。即ち、高い純度を持つ窒化ケイ素原料においてさえ、窒化ケイ素粒子内部には $0.5\text{wt}\%$ 程度の不純物酸素が含まれている。高温での緻密化後、液相を介した溶解再析出反応により微細な原料粉末粒子は大きな粒子へと成長するが、この際、粒子内部の不純

物酸素はガラス相に取り残され、酸素含有量の少ない窒化ケイ素として再析出する。このため、高熱伝導化には、酸素のトラップ効果を高めるため酸素含有量の少ない液相を生成させること、平均粒径として2倍以上となるような十分な粒成長を起こすことが重要である。

本発明において、窒化ケイ素粉末に少なくとも窒化ケイ素マグネシウム (MgSiN_2) を含む焼結助剤を添加することにより、液相中の酸素含有量を増加させることなく焼結温度の低下に必要なMgを液相の構成元素として添加でき、更に、窒化物として添加するので液相中の窒素濃度が高くなり粒成長が促進され、その結果、焼結温度の低下と高熱伝導化が同時に達成される。

【0016】

10

【実施例】

次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は当該実施例によって何ら限定されるものではない。

実施例

(1) 窒化ケイ素焼結体の作製

ケイ化マグネシウム (MgSi_2) を窒素気流中 1400°C で5分間加熱することにより窒化ケイ素マグネシウム (MgSiN_2) 粉末を合成した。

平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$ の β -窒化ケイ素粉末に、 $0.5\text{wt}\%$ の分散剤、 $5\text{mol}\%$ の窒化ケイ素マグネシウム粉末及び $2\sim 5\text{mol}\%$ の酸化イットリビウム (Yb_2O_3) を添加し、メタノールを分散媒とし窒化ケイ素製ポットと窒化ケイ素製ボールを用いて2時間遊星ミル混合を行った。エバポレータを用いてメタノールを蒸発させた後、窒素中 800°C で仮焼し有機分を除去した。得られた粉末は金型を用いて直径 20mm 、厚さ 5mm のペレットに成形し、更に、 $5\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力でCIP処理した。成形体を窒化ホウ素 (BN) 製ルツボに設置し、 10 気圧の加圧窒素中、 1900°C で $2\sim 24$ 時間焼結を行った。

20

【0017】

(2) 窒化ケイ素焼結体の特性

焼結体の表面を研削し、厚さ約 2mm の円盤状試験片を作製し、レーザーフラッシュ法を用いて熱伝導率を測定した。表1に、この様にして得られた焼結体の密度、熱伝導率をまとめて示す。

30

【0018】

比較例

上記実施例において、 MgSiN_2 の代わりに平均粒子径 $0.2\mu\text{m}$ の酸化マグネシウム (MgO) を $2\sim 5\text{mol}\%$ 添加する以外は、実施例と全く同じ方法で作製した窒化ケイ素焼結体の特性も合わせて表1に示す。

【0019】

【表1】

	助剤組成	焼結条件	焼結体密度 (g/cm ³)	熱伝導率 (W/mK)	平均粒径 (μm)
実施例 1	2mol%Yb ₂ O ₃ -5mol%MgSiN ₂	1850℃、2時間	3. 2 4	1 0 8	1. 3
実施例 2	2mol%Yb ₂ O ₃ -5mol%MgSiN ₂	1850℃、12時間	3. 2 4	1 2 0	1. 6
実施例 3	2mol%Yb ₂ O ₃ -5mol%MgSiN ₂	1850℃、24時間	3. 2 3	1 2 5	2. 2
実施例 4	5mol%Yb ₂ O ₃ -5mol%MgSiN ₂	1850℃、2時間	3. 4 2	1 0 2	1. 2
実施例 5	2mol%Yb ₂ O ₃ -5mol%MgSiN ₂	1900℃、24時間	3. 2 3	1 4 0	3. 8
比較例 1	2mol%Yb ₂ O ₃ -5mol%MgO	1850℃、2時間	3. 2 3	8 5	0. 9
比較例 2	2mol%Yb ₂ O ₃ -5mol%MgO	1850℃、12時間	3. 2 4	9 5	1. 1
比較例 3	2mol%Yb ₂ O ₃ -5mol%MgO	1850℃、24時間	3. 2 4	9 8	1. 3
比較例 4	5mol%Yb ₂ O ₃ -5mol%MgO	1850℃、2時間	3. 4 1	9 0	1. 0
比較例 5	2mol%Yb ₂ O ₃ -5mol%MgO	1900℃、24時間	3. 2 3	9 9	1. 4

【0020】

表1から明らかなように、本発明の方法により得られた窒化ケイ素焼結体は、相対密度で98%以上に緻密化し、100W/mK以上の高い熱伝導率を示す。焼結体の切断面から平均粒子径を測定した結果、MgO添加では平均粒子径が1μm前後であったのに対し、MgSiN₂を添加した本発明の焼結体は1.2～3.8μmの平均粒子径を有しており、MgSiN₂添加が粒成長の促進に有効であることが分かる。

【0021】

【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明は、窒化ケイ素粉末に少なくとも窒化ケイ素マグネシウム(MgSiN₂)を含む焼結助剤を添加し、成形し、次いで、これを1900℃以下の温度で焼結することを特徴とする高熱伝導窒化ケイ素セラミックスの製造方法に係り、本発明により、1) 1900℃以下の低温焼結で焼結体の緻密化と粒成長を可能とする、2) 100W/mK以上の高い熱伝導率の窒化ケイ素焼結体を得られる、という格別の効果が得られる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭53-102321 (JP, A)
特開昭56-022678 (JP, A)
特開2000-169239 (JP, A)
特開2000-272968 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C04B35/584~35/596