

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 2월 23일 (23.02.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/030360 A1

- (51) 국제특허분류:
C04B 35/584 (2006.01) C04B 35/58 (2006.01)
C04B 35/645 (2006.01) C04B 35/64 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/009021
- (22) 국제출원일: 2016년 8월 17일 (17.08.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0115551 2015년 8월 17일 (17.08.2015) KR
- (71) 출원인: 한국과학기술원 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 34141 대전광역시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 주식회사 케이씨씨 (KCC CORPORATION) [KR/KR]; 06608 서울특별시 서초구 사평대로 344, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김도경 (KIM, Do Kyung); 34141 대전광역시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 이현민 (LEE, Hyun Min); 34141 대전광역시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 석인식 (SEOG, In-Sik); 16891 경기도 용인시 기흥구 마북로 240 번길 17-3, Gyeonggi-do (KR). 이은복

(LEE, Eun Bok); 06680 서울특별시 서초구 서초대로 16길 49-23, Seoul (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

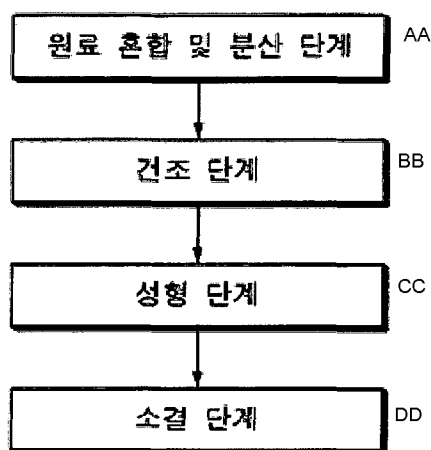
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: SILICON NITRIDE SINTERED COMPACT WITH HIGH THERMAL CONDUCTIVITY, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 고 열전도도 질화규소 소결체 및 이의 제조 방법

【도 1】



AA ... Ingredient mixing and dispersing step
BB ... Drying step
CC ... Molding step
DD ... Sintering step

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a silicon nitride sintered compact with high thermal conductivity, the method comprising the steps of: a) obtaining a slurry by mixing a silicon nitride powder and a non-oxide based sintering aid; b) obtaining a mixed powder by drying the slurry; c) forming a compact by pressurizing the mixed powder; and d) sintering the compact.

(57) 요약서: 본 발명은, 고 열전도도 질화규소 소결체의 제조 방법에 관한 것으로, 상기 제조 방법은 a) 질화규소 분말과 비산화물계 소결 조제를 혼합하여 슬러리를 얻는 단계; b) 상기 슬러리를 건조하여 혼합분말을 얻는 단계; c) 상기 혼합분말을 가압하여 성형체를 형성하는 단계; 및 d) 상기 성형체를 소결하는 단계를 포함한다.

MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, **공개:**
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

【명세서】

【발명의 명칭】

고 열전도도 질화규소 소결체 및 이의 제조 방법

【기술분야】

5 본 발명은 고 열전도도 질화규소 소결체 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 상세하게는 비산화물계 소결 조제를 사용하여 제조된 질화규소 소결체에 관한 것이다.

【배경기술】

 일반적으로 사용되고 있는 세라믹스 기판 소재는 산화알루미늄(Al_2O_3),
10 질화알루미늄(AlN), 탄화규소(SiC), 질화규소(Si_3N_4) 등이 있다. 낮은 생산
 원가로 인해 산화알루미늄(Al_2O_3)이 산업적으로 많이 생산되고 있으나, 낮은
 열전도성/기계적 특성으로 최근 발달된 고집적, 고성능 회로에 사용이 적합하지
 않고, 질화알루미늄(AlN)은 높은 열전도성을 갖는 절연체로 고집적화시킨 반도체
 장치의 방열판이나 기판으로서 사용 용도가 넓어지고 있지만, 열적 안정성 및
15 기계적 특성의 저하로 짧은 수명의 문제점이 제기되고 있는 상황이다.

 우수한 기계적 특성을 가지는 질화규소(Si_3N_4)의 열전도도를 향상시키는
 방법에 관한 연구가 많이 진행되고 있다. 질화규소는 난 소결성 세라믹으로
 고밀도의 소결체 제조를 위해서는 일본공개특허 특개2005-225744호와 같이
 알루미나(Al_2O_3), 지르코니아(ZrO_2), 이트리아(Y_2O_3)를 소결 조제로 혼합하여
20 사용하는 방법이 일반적으로 사용되고 있다.

 일본특허공보 제3476504호에는 희토류 금속산화물을 소결 조제로

사용하는 것이 제시되어 있다.

그러나 위와 같이 일반적인 소결 조제를 사용할 경우, 많은 이차상(secondary phase)을 남기거나, 재료 내에 산소 함량이 많아서 산소 함량에 따른 결함 등에 의해 열전도도가 낮아진다는 문제점을 가지고 있다.

5 【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

본 발명은 소결체 내부에 유입되는 산소 농도를 최소화할 수 있는 비산화물계 소결 조제를 사용하여 제조한 질화규소 소결체 및 그 제조 방법을 제공하고자 한다.

10 【기술적 해결방법】

상기 과제를 위한 본 발명에 따른 고 열전도도 질화규소 소결체의 제조 방법은, 질화규소 분말과 비산화물계 소결 조제를 혼합하여 슬러리를 얻는 단계; 상기 슬러리를 건조하여 혼합분말을 얻는 단계; 상기 혼합분말을 가압하여 성형체를 형성하는 단계; 및 상기 성형체를 소결하는 단계를 포함한다.

15 상기 질화규소 분말은 사전에 1400 내지 1600 °C의 온도에서, 질소 또는 아르곤 분위기 하에 1 내지 15 시간 동안 열처리함으로써 분말 내에 존재하는 결함을 줄이는 것을 특징으로 한다.

상기 열처리된 질화규소 분말은 산소 및 탄소 함유량이 각각 1 wt% 미만이고, 평균 입자 직경이 0.5 내지 0.8 μm 인 것을 특징으로 한다.

20 상기 비산화물계 소결 조제는 소결 시 휘발될 수 있는 희토류 불화물로서, 바람직하게는 YF_3 , YbF_3 , LaF_3 , NdF_3 , GdF_3 및 ErF_3 로 이루어진 군에서 선택된 1종

이상인 것을 특징으로 한다.

상기 비산화물계 소결 조제는 소결 시 휘발될 수 있는 규화 마그네슘계 화합물로서, 바람직하게는 MgSiN_2 및 Mg_2Si 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

- 5 상기 비산화물계 소결 조제의 함량은, 상기 질화규소 분말과 상기 비산화물계 소결 조제의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 10 wt%이고, 바람직하게는 0.5 내지 5 wt%인 것을 특징으로 한다.

상기 성형체를 성형하는 단계는, 100 내지 400 MPa의 압력 조건으로 냉간 등방 가압하는 것을 특징으로 한다.

- 10 상기 성형체를 소결하는 단계는, 질소 분위기 하에 1700 내지 1800 °C의 온도에서 1 내지 20 시간 동안 10 내지 50 MPa의 압력을 가하여 소결하는 것을 특징으로 한다.

- 이러한 본 발명의 제조 방법은, 소결체를 정제(purification)하기 위하여 1800 내지 1850 °C의 온도에서 3 내지 10 시간 동안 후열처리하는 단계를 더
15 포함하는 것을 특징으로 한다.

한편, 상기 과제를 위해 본 발명에 따른 고 열전도도 질화규소 소결체는, 굽힘강도가 660 내지 870 MPa이고, 열전도도가 70 W/mK 이상인 것을 특징으로 한다.

【발명의 효과】

- 20 본 발명에 따른 질화규소(Si_3N_4) 소결체는 약 660 내지 870 MPa의 높은 기계적 강도를 가지며, 70 W/mK 이상의 고 열전도도 특성을 갖는다.

본 발명에 따른 고 열전도도 질화규소 소결체는 열전도도가 높을 뿐만 아니라, 열적, 기계적 특성이 우수하여 PCB 기판소재, 방열판, 기계 부품 등 다양한 용도에 적용이 가능하다.

【도면의 간단한 설명】

5 도 1은 본 발명에 따른 고 열전도도 질화규소 소결체의 제조 공정의 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 실험예 1을 설명하기 위한 참고도이다.

도 3은 본 발명의 실험예 3을 설명하기 위한 참고도이다.

도 4는 본 발명의 실험예 5를 설명하기 위한 참고도이다.

10 도 5는 본 발명의 실험예 6을 설명하기 위한 참고도이다.

【발명의 실시를 위한 형태】

이하, 본 발명의 실시를 위한 구체적인 실시예를 도면을 참고하여 설명한다. 본 발명의 실시예는 하나의 발명을 설명하기 위한 것으로서 권리범위는 예시된 실시예에 한정되지 아니하고, 예시된 도면은 발명의 명확성을
15 위하여 핵심적인 내용만 확대 도시하고 부수적인 것을 생략하였으므로 도면에 한정하여 해석하여서는 아니 된다.

본 발명은 고 열전도도의 질화규소 소결체를 얻기 위해 소결체 내부의 산소 농도(함량)를 최소화 할 수 있는 비산화물계 소결 조제를 사용하여
20 소결체를 제조한다.

또한, 본 발명은 고 열전도도의 질화규소 소결체를 얻기 위해 분말 내에

존재하는 결함이 효과적으로 제어된 질화규소 원료분말을 사용하여 소결체를 제조한다.

도 1은 본 발명에 따른 제조 공정의 흐름도로서, 본 발명의 질화규소 소결체의 제조 방법은, a) 질화규소 분말과 비산화물계 소결 조제를 혼합하여
5 슬러리를 얻는 단계, b) 상기 슬러리를 건조하여 혼합분말을 얻는 단계, c) 상기 혼합분말을 가압하여 성형체를 형성하는 단계, 및 d) 상기 성형체를 소결하는 단계를 포함한다.

상기 질화규소 원료분말은 일반적인 상용분말을 그대로 사용하거나, 상용분말을 1400 내지 1600 °C의 온도에서 질소 또는 아르곤 분위기 하에 1 내지
10 15 시간 동안 사전 열처리한 것을 사용할 수 있다. 상기 질화규소 분말을 사전에 열처리함으로써 분말 내에 존재하는 결함을 줄일 수 있고, 이를 이용하여 소결체를 제조함으로써 본 발명은 고 열전도도를 나타내는 소결체를 얻을 수 있다. 사전에 열처리하지 않은 질화규소 분말의 산소 함유량은 1.27 wt%이고, 이를 열처리함으로써 질화규소 분말의 산소 함유량을 1 wt% 미만으로 제어할 수
15 있다. 이와 같이 산소 함유량이 1 wt% 미만으로 제어될 경우 질화규소 분말 내의 규소 공공(silicon vacancy)이 최소화되어 소결체의 열전도도를 높일 수 있다. 이때, 열처리된 질화규소 분말의 탄소 함유량은 1 wt% 미만일 수 있다. 이러한 질화규소 분말의 평균 입자 직경은 0.5 내지 0.8 μm 일 수 있다.

상기 비산화물계 소결 조제는 소결체 내의 산소 농도를 최소화하기 위한
20 것으로, 희토류 불화물, 규화 마그네슘계 화합물, 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 즉, 본 발명은 질화규소 소결체 제조에 사용되던 종래의 희토류 산화물,

또는 산화마그네슘 대신에 희토류 불화물, 또는 규화 마그네슘계 화합물을 사용하는 것이다.

상기 희토류 불화물은 YF_3 , YbF_3 , LaF_3 , NdF_3 , GdF_3 및 ErF_3 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 성분일 수 있으며, 상기 규화 마그네슘계 화합물은 MgSiN_2 및 Mg_2Si 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 성분일 수 있다. 이러한 희토류 불화물과 규화 마그네슘계 화합물은 높은 휘발성을 가지고 있어, 소결 시에 이차상(secondary phase)의 형성을 최소화할 수 있다. 상기 이차상의 존재는 열전도도를 저하시키는 포논 산란(phonon scattering)을 발생시킬 수 있는데, 본 발명은 상기 이차상의 형성을 최소화함에 따라 열전도도를 저하시키는 포논 산란을 줄일 수 있어, 높은 열전도도를 나타내는 소결체를 얻을 수 있다.

상기 질화규소 분말과 상기 비산화물계 소결 조제의 혼합 시 각 성분은, 질화규소 분말과 비산화물계 소결 조제의 총 중량을 기준으로 질화규소 분말이 80 내지 99.8 wt%, 바람직하게는 90 내지 99 wt%로, 비산화물계 소결 조제가 0.1 내지 10 wt%, 바람직하게는 0.5 내지 5 wt%로 혼합될 수 있다.

상기 비산화물계 소결 조제가 0.1 wt% 미만일 경우에는 소결이 잘 이루어지지 않을 수 있고, 10 wt%를 초과할 경우에는 액상량이 많아져 소결체의 기계적 강도 및 열전도도 등을 저하시킬 수 있다.

상기 질화규소 분말과 상기 비산화물계 소결 조제는 유기 용매(예를 들어, 이소프로판올)와 혼합 및 분산 과정을 거침으로써 슬러리로 제조된다. 상기 혼합 및 분산 과정은, 상온에서 2 내지 48 시간 동안 125 내지 350 rpm의 속도로

이루어질 수 있다.

상기 슬러리가 침전되지 않도록 마그네틱 바를 이용하여 교반시키면서, 70 내지 150 °C에서 0.5 내지 2 시간 동안 1차 건조시키고, 80 내지 150 °C의 진공오븐에서 2 내지 24 시간 동안 2차 건조시켜 혼합분말을 제조한다.

- 5 다음, 상기 혼합분말을 가압하여 성형체를 형성한다. 상기 성형체를 형성하기 위한 압력 조건은 100 내지 400 MPa일 수 있다. 또한, 일정한 밀도를 가지는 성형체를 형성하기 위해 가압 방법은 냉간 등방 가압법(cold isostatic pressing)을 사용할 수 있다.

- 10 그 다음, 상기 성형체를 그래파이트 슬리브(graphite sleeve)에 층층이 쌓고, 소결 반응기(예를 들어, 그래파이트 퍼니스(graphite furnace))에 넣은 후, 소결하여 소결체를 제조한다. 이러한 소결 과정을 거침으로써 기공이 최소한으로 억제되어 치밀한 구조를 가지는 소결체를 얻을 수 있다.

- 15 상기 성형체의 소결은 고온 가압 소결(hot press sintering), 상압 소결(pressureless sintering), 또는 가스압 소결(gas pressure sintering) 등의 방법이 사용될 수 있다. 상기 고온 가압 소결은 질소 분위기 하에 1700 내지 1800 °C의 온도에서 1 내지 20 시간 동안 10 내지 50 MPa의 압력 조건으로 이루어질 수 있다. 상기 고온 가압 소결 시 질소 분위기를 유지함으로써 소결 과정에서 성형체의 산화를 방지할 수 있다.

- 20 이와 같이 제조된 소결체는, 1800 내지 1850 °C의 온도에서 3 내지 10 시간 동안 후열처리하는 과정을 더 거칠 수 있다. 상기 후열처리는 소결체 내의 결정립(grain) 또는 결정립 계면(grain boundary)에 존재하는

결함(Yb-precipitates, dislocation 등)을 제거하기 위한 정제(purification) 공정이다. 상기 후열처리는 소결체 내의 결정립 성장을 억제하거나, 형성된 이차상을 제거할 수 있으며, 이로 인해 열전도도를 저하시키는 요인인 포논 산란이 줄어들어, 본 발명은 소결체의 열전도도를 향상시킬 수 있다.

5

[실시예 1]

하기 표 1에 나타난 조성을 가지는 원료분말을 용매인 이소프로판올 100 ml에 혼합한 후, 질화규소 볼을 이용하여 상온에서 300 rpm으로 24 시간 동안 볼 밀링하여 슬러리를 제조하였다.

10

제조된 슬러리가 침전되지 않도록 마그네틱 바로 교반시키면서 슬러리를 120 °C에서 1.5 시간 동안 1차 건조시키고, 60 °C의 진공오븐에서 1시간 동안 2차 건조시켜 혼합분말을 제조하였다.

15

제조된 혼합분말 중 2.0 g을 취하여 몰드에 투입한 후, 200 MPa의 압력 조건으로 냉간 등방 가압하여 지름 20 mm, 두께 2.5 mm인 원반형 성형체를 제조하였다.

제조된 성형체를 그래파이트 슬리브에 층층이 쌓고, 각 성형체 사이에 그래파이트 스페이서를 넣어주어 성형체 간의 접촉을 막은 후, 그래파이트 퍼니스 안에 넣고, 질소 분위기 하에 1800 °C의 온도에서 2 시간 동안 소결하고, 25 MPa의 압력으로 일축 가압하여 소결체를 제조하였다.

20

[실시예 2]

하기 표 1에 나타낸 조성을 가지는 원료분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 소결체를 제조하였다.

[비교예 1]

5 하기 표 1에 나타낸 조성을 가지는 원료분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 소결체를 제조하였다.

[비교예 2]

10 하기 표 1에 나타낸 조성을 가지는 원료분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 소결체를 제조하였다.

【표 1】

원료분말	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
Si ₃ N ₄ 분말 (산소 함유량: 1.27wt% 평균 입자 직경: 0.5~0.8 μm)	9.2 g (92 wt%)	9.2 g (92 wt%)	9.2 g (92 wt%)	9.2 g (92 wt%)
MgSiN ₂ 분말 (평균 입자 직경: 3.0 μm)	0.3 g (3 wt%)	0.3 g (3 wt%)	-	-
MgO 분말 (평균 입자 직경: 1.0 μm)	-	-	0.3 g (3 wt%)	0.3 g (3 wt%)
YF ₃	0.5 g (5 wt%)	-	-	-
YbF ₃	-	0.5 g (5 wt%)	-	-
Y ₂ O ₃	-	-	0.5 g (5 wt%)	-
Yb ₂ O ₃	-	-	-	0.5 g (5 wt%)

[실험예 1]

실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 각각 제조된 소결체의 표면을 연마한 후 플라즈마 식각하여 소결체의 미세구조를 전자현미경으로 확인하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

- 5 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 실시예 1 및 2의 소결체는 이차상 부분(하얀 부분)이 비교예 1 및 2의 소결체에 비해 적은 것을 확인할 수 있다.

[실험예 2]

- 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 각각 제조된 소결체의 열전도도를 Laser
10 flash method로 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

【표 2】

항목	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
열전도도(k)	58.8	62.9	55.1	53.6

- 상기 표 2를 참조하면, 본 발명에 따른 실시예 1 및 2의 소결체는 비교예
1 및 2의 소결체에 비해 열전도도가 높은 것을 확인할 수 있다. 이는 본 발명의
15 소결체가 이차상 부분이 적음에 따라 이차상 존재에 의해 야기되는 포논 산란이
줄어들어, 열전도도가 향상된 것으로 판단된다.

[실시예 3]

- 하기 표 3에 나타낸 조성을 가지는 원료분말을 용매인 이소프로판올 100
20 ml에 혼합한 후, 질화규소 불을 이용하여 상온에서 300 rpm으로 24 시간 동안 불

밀링하여 슬러리를 제조하였다.

제조된 슬러리가 침전되지 않도록 마그네틱 바로 교반시키면서 슬러리를 120 °C에서 1.5 시간 동안 1차 건조시키고, 60 °C의 진공오븐에서 1 시간 동안 2차 건조시켜 혼합분말을 제조하였다.

- 5 제조된 혼합분말 중 2.0 g을 취하여 몰드에 투입한 후, 200 MPa의 압력 조건으로 냉간 등방 가압하여 지름 20 mm, 두께 2.5 mm인 원반형 성형체를 제조하였다.

- 제조된 성형체를 그래파이트 슬리브에 층층이 쌓고, 각 성형체 사이에 그래파이트 스페이서를 넣어주어 성형체 간의 접촉을 막은 후, 그래파이트
10 퍼니스 안에 넣고, 질소 분위기 하에 1750 °C의 온도에서 2 시간 동안 소결하고, 25 MPa의 압력으로 일축 가압하여 소결체를 제조하였다.

이후, 제조된 소결체를 1850 °C에서 4 시간 동안 후열처리하였다.

[실시예 4]

- 15 하기 표 3에 나타난 조성을 가지는 원료분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 과정을 거쳐 소결체를 제조하였다.

[비교예 3]

- 하기 표 3에 나타난 조성을 가지는 원료분말을 사용한 것을 제외하고는
20 실시예 3과 동일한 과정을 거쳐 소결체를 제조하였다.

[비교예 4]

하기 표 3에 나타낸 조성을 가지는 원료분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 과정을 거쳐 소결체를 제조하였다.

5 【표 3】

원료분말	실시예 3	실시예 4	비교예 3	비교예 4
Si ₃ N ₄ 분말 (산소 함유량: 1.27wt% 평균 입자 직경: 0.5~0.8 μm)	9.5 g (95 wt%)	9.5 g (95 wt%)	9.5 g (95 wt%)	9.5 g (95 wt%)
MgSiN ₂ 분말 (평균 입자 직경: 3.0 μm)	0.2 g (2 wt%)	0.2 g (2 wt%)	0.2 g (2 wt%)	0.2 g (2 wt%)
YF ₃	0.3 g (3 wt%)	-	-	-
YbF ₃	-	0.3 g (3 wt%)	-	-
Y ₂ O ₃	-	-	0.3 g (3 wt%)	-
Yb ₂ O ₃	-	-	-	0.3 g (3 wt%)

[실험예 3]

실시예 3, 4 및 비교예 3, 4에서 각각 제조된 소결체의 표면을 연마한 후 플라즈마 식각하여 소결체의 미세구조를 전자현미경으로 확인하였으며, 그
10 결과를 도 3에 나타내었다.

도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 실시예 3 및 4의 소결체는 이차상 부분(하얀 부분)이 비교예 3 및 4의 소결체에 비해 적은 것을 확인할 수 있다.

[실험예 4]

실시예 3, 4 및 비교예 3, 4에서 각각 제조된 소결체의 열전도도를 Laser flash method로 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

【표 4】

항목	실시예 3	실시예 4	비교예 3	비교예 4
열전도도(k)	79.8	84.3	71.8	75.8

상기 표 4를 참조하면, 본 발명에 따른 실시예 3 및 4의 소결체는 비교예 3 및 4의 소결체에 비해 열전도도가 높은 것을 확인할 수 있다. 이는 소결 시 형성된 이차상이 후열처리를 통하여 제거됨에 따라 이차상의 존재에 의해 야기되는 포논 산란이 줄어들어, 열전도도가 향상된 것으로 판단된다.

[실시예 5]

하기 표 5에 나타낸 조성을 가지는 원료분말을 용매인 이소프로판올 100 ml에 혼합한 후, 질화규소 볼을 이용하여 상온에서 300 rpm으로 24 시간 동안 볼 밀링하여 슬러리를 제조하였다.

제조된 슬러리가 침전되지 않도록 마그네틱 바로 교반시키면서 슬러리를 120 °C에서 1.5 시간 동안 1차 건조시키고, 60 °C의 진공오븐에서 1 시간 동안 2차 건조시켜 혼합분말을 제조하였다.

제조된 혼합분말 중 2.0 g을 취하여 몰드에 투입한 후, 200 MPa의 압력 조건으로 냉간 등방 가압하여 지름 20 mm, 두께 2.5 mm인 원반형 성형체를 제조하였다.

제조된 성형체를 그래파이트 슬리브에 층층이 쌓고, 각 성형체 사이에

그래파이트 스페이서를 넣어주어 성형체 간의 접촉을 막은 후, 그래파이트 퍼니스 안에 넣고, 질소 분위기 하에 1750 °C의 온도에서 2 시간 동안 소결하고, 25 MPa의 압력으로 일축 가압하여 소결체를 제조하였다.

5 [실시예 6]

하기 표 5에 나타난 조성을 가지는 원료분말을 사용하되, 질소 분위기 하에 1500 °C의 온도에서 4 시간 동안 사전 열처리한 Si_3N_4 분말을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 과정을 거쳐 소결체를 제조하였다.

10 [실시예 7]

하기 표 5에 나타난 조성을 가지는 원료분말을 사용하되, 질소 분위기 하에 1500 °C의 온도에서 10 시간 동안 사전 열처리한 Si_3N_4 분말을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 과정을 거쳐 소결체를 제조하였다.

15 【표 5】

원료분말	실시예 5	실시예 6	실시예 7
Si_3N_4 분말 (평균 입자 직경: 0.5~0.8 μm)	9.5 g (95 wt%)	-	-
4 시간 동안 사전 열처리한 Si_3N_4 분말 (평균 입자 직경: 0.5~0.8 μm)	-	9.5 g (95 wt%)	-
10 시간 동안 사전 열처리한 Si_3N_4 분말 (평균 입자 직경: 0.5~0.8 μm)	-	-	9.5 g (95 wt%)
MgSiN_2 분말 (평균 입자 직경: 3.0 μm)	0.2 g (2 wt%)	0.2 g (2 wt%)	0.2 g (2 wt%)
YbF_3	0.3 g	0.3 g	0.3 g

	(3 wt%)	(3 wt%)	(3 wt%)
--	---------	---------	---------

[실험예 5]

실시예 5, 6 및 7에서 각각 사용된 Si_3N_4 분말에 함유된 산소 및 탄소의 함량을 inorganic CS/ONH analysis(CS800/ONH-2000, Eltra, Haan, Germany)를 이용하는 hot-gas extraction 방법으로, 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다. 또한, Si_3N_4 분말 각각의 미세조직을 전자현미경으로 확인하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

【표 6】

항목	산소 함량(%)	탄소 함량(%)
실시예 5의 Si_3N_4 분말	1.273	0.116
실시예 6의 Si_3N_4 분말	0.979	0.106
실시예 7의 Si_3N_4 분말	0.969	0.100

상기 표 6을 참조하면, Si_3N_4 분말을 사전에 열처리함에 따라 불순물인 산소 및 탄소의 함량이 감소한 것을 확인할 수 있다.

또한, 도 4를 참조하면, 불순물인 산소 및 탄소를 제거하기 위해 Si_3N_4 분말을 10 시간 동안 사전 열처리하더라도 입자 성장이 이루어지지 않은 것을 확인할 수 있다.

[실시예 8]

상기 실시예 5의 소결체를 1830 °C에서 3 시간 동안 후열처리하였다.

[실시예 9]

상기 실시예 5의 소결체를 1830 °C에서 7 시간 동안 후열처리하였다.

[실시예 10]

상기 실시예 5의 소결체를 1830 °C에서 10 시간 동안 후열처리하였다.

5

[실시예 11]

상기 실시예 6의 소결체를 1830 °C에서 3 시간 동안 후열처리하였다.

[실시예 12]

10 상기 실시예 6의 소결체를 1830 °C에서 7 시간 동안 후열처리하였다.

[실시예 13]

상기 실시예 6의 소결체를 1830 °C에서 10 시간 동안 후열처리하였다.

15

[실시예 14]

상기 실시예 7의 소결체를 1830 °C에서 3 시간 동안 후열처리하였다.

[실시예 15]

상기 실시예 7의 소결체를 1830 °C에서 7 시간 동안 후열처리하였다.

20

[실시예 16]

상기 실시예 7의 소결체를 1830 °C에서 10 시간 동안 후열처리하였다.

[실시예 6]

실시예 8 내지 16에서 각각 제조된 소결체의 물성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 7에 나타내었다. 또한, 각 소결체의 미세구조를 전자현미경으로 확인하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다. 하기 굽힘강도는 $3.0 \times 4.0 \times 35$ mm의 시편을 이용하고, 3점 굽힘강도 방법(crosshead speed: 0.5 mm/min)으로 측정하였다.

【표 7】

항목	후열처리 시간	밀도(g/cm ³)	열전도도(k)	굽힘강도(MPa)
실시예 8	3 시간	3.22	75.5	916.1
실시예 9	7 시간	3.21	84.4	862.1
실시예 10	10 시간	3.22	96.9	792.1
실시예 11	3 시간	3.21	79.7	890.8
실시예 12	7 시간	-	-	-
실시예 13	10 시간	-	-	-
실시예 14	3 시간	3.19	101.2	871.4
실시예 15	7 시간	3.2	109.9	727.8
실시예 16	10 시간	3.21	120.1	699.6

10 상기 표 7을 참조하면, 본 발명과 같이 사전에 열처리된 Si₃N₄ 분말을 사용하면, 소결체를 후열처리함에 따라 소결체의 열전도도가 120 W/mK까지 높아지는 것을 확인할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조방법에 따르면 660 내지 870 MPa 범위의 높은 굽힘강도를 가지는 소결체가 제조되는 것도 확인할 수 있다.

【청구의 범위】**【청구항 1】**

a) 질화규소 분말과 비산화물계 소결 조제를 혼합하여 슬러리를 얻는 단계;

5 b) 상기 슬러리를 건조하여 혼합분말을 얻는 단계;

c) 상기 혼합분말을 가압하여 성형체를 형성하는 단계; 및

d) 상기 성형체를 소결하는 단계를 포함하는 고 열전도도 질화규소 소결체의 제조 방법.

【청구항 2】

10 제1항에 있어서,

상기 질화규소 분말은 사전에 1400 내지 1600 °C의 온도에서, 질소 또는 아르곤 분위기 하에 1 내지 15 시간 동안 열처리된 것인 고 열전도도 질화규소 소결체의 제조 방법.

【청구항 3】

15 제2항에 있어서,

상기 열처리된 질화규소 분말은 산소 함유량이 1 wt% 미만이고, 평균 입자 직경이 0.5 내지 0.8 μm 인 고 열전도도 질화규소 소결체의 제조 방법.

【청구항 4】

제2항에 있어서,

20 상기 열처리된 질화규소 분말은 탄소 함유량이 1 wt% 미만인 고 열전도도 질화규소 소결체의 제조 방법.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 비산화물계 소결 조제가 희토류 불화물인 고 열전도도 질화규소 소결체의 제조 방법.

5 【청구항 6】

제5항에 있어서,

상기 희토류 불화물은 YF_3 , YbF_3 , LaF_3 , NdF_3 , GdF_3 및 ErF_3 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 고 열전도도 질화규소 소결체의 제조 방법.

【청구항 7】

10 제5항에 있어서,

상기 비산화물계 소결 조제는 규화 마그네슘계 화합물을 더 포함하는 것인 고 열전도도 질화규소 소결체의 제조 방법.

【청구항 8】

제7항에 있어서,

15 상기 규화 마그네슘계 화합물은 MgSiN_2 및 Mg_2Si 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 고 열전도도 질화규소 소결체의 제조 방법.

【청구항 9】

제1항에 있어서,

상기 비산화물계 소결 조제의 함량은, 상기 질화규소 분말과 상기
20 비산화물계 소결 조제의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 10 wt%인 고 열전도도 질화규소 소결체의 제조 방법.

【청구항 10】

제1항에 있어서,

상기 성형체를 형성하는 단계는,

100 내지 400 MPa의 압력 조건으로 냉간 등방 가압하는 것인 고 열전도도

5 질화규소 소결체의 제조 방법.

【청구항 11】

제1항에 있어서,

상기 성형체를 소결하는 단계는,

질소 분위기 하에 1700 내지 1800 °C의 온도에서 1 내지 20 시간 동안 10

10 내지 50 MPa의 압력을 가하여 소결하는 것인 고 열전도도 질화규소 소결체의 제조 방법.

【청구항 12】

제1항에 있어서,

e) 상기 소결체를 1800 내지 1850 °C의 온도에서 3 내지 10 시간 동안

15 후열처리하는 단계를 더 포함하는 고 열전도도 질화규소 소결체의 제조 방법.

【청구항 13】

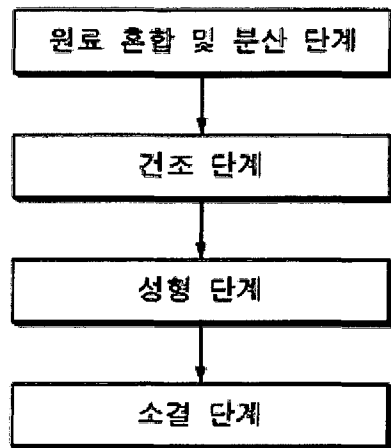
제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 제조 방법으로 제조된 질화규소 소결체로서,

굽힘강도가 660 내지 870 MPa이고, 열전도도가 70 W/mK 이상인 고 열전도도

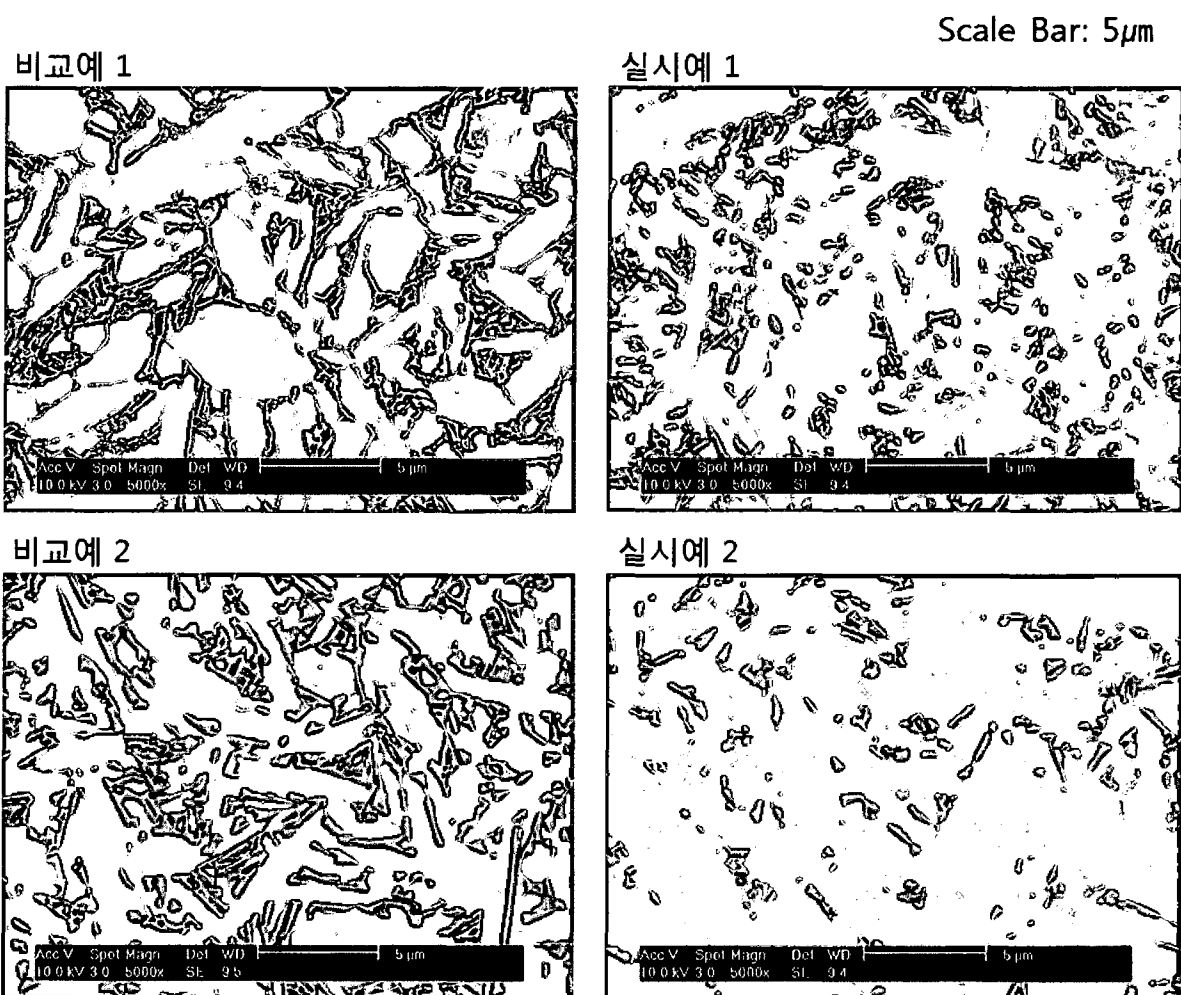
20 질화규소 소결체.

【도면】

【도 1】



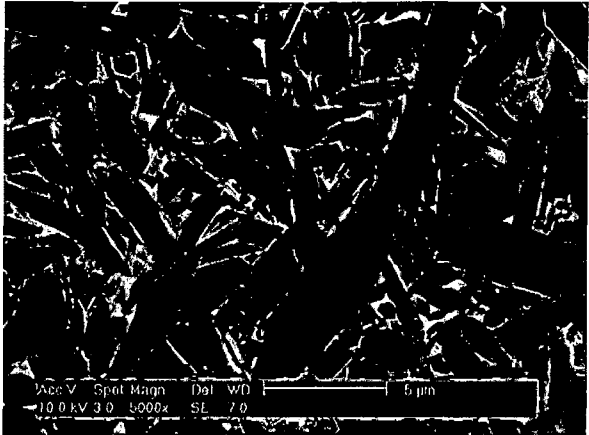
【도 2】



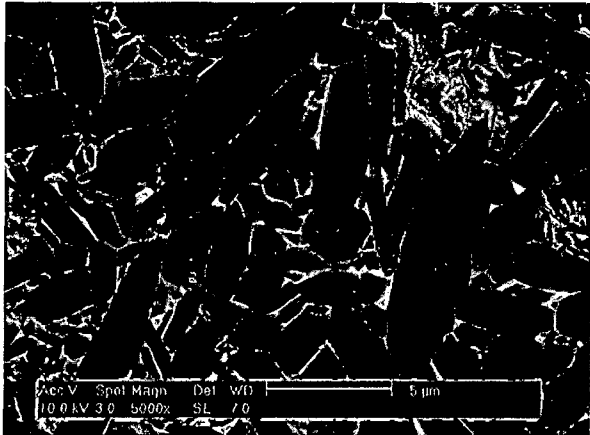
【도 3】

Scale Bar: 5μm

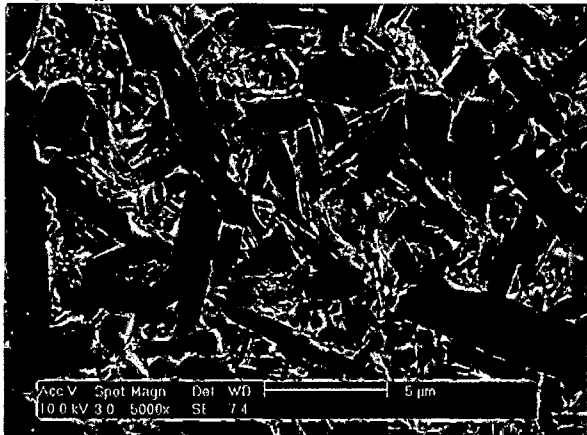
비교예 3



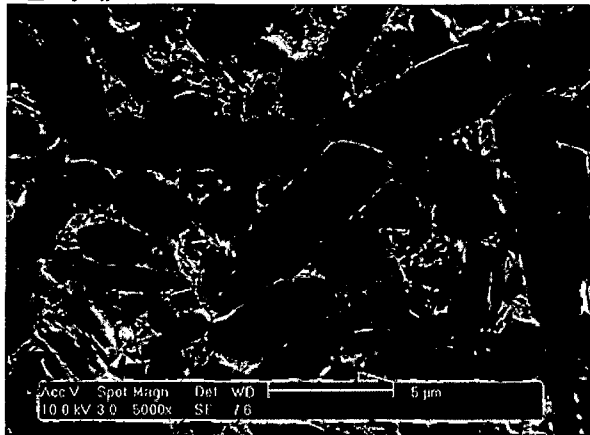
실시예 3



비교예 4



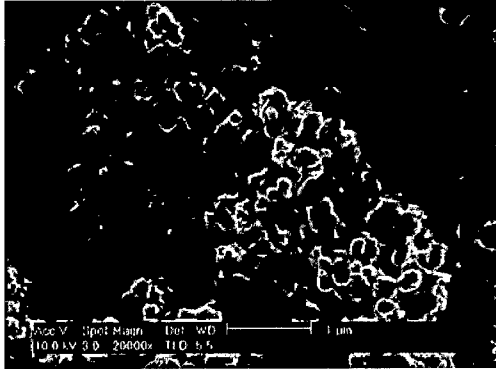
실시예 4



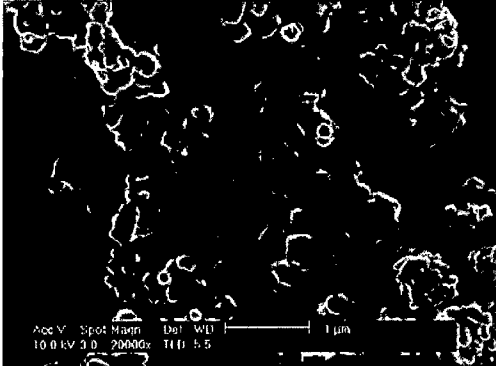
【도 4】

Scale Bar: 1 μ m

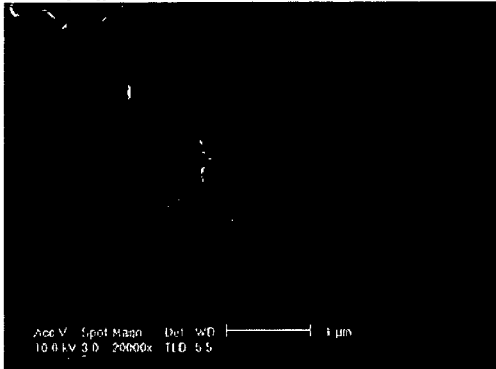
실시에 5



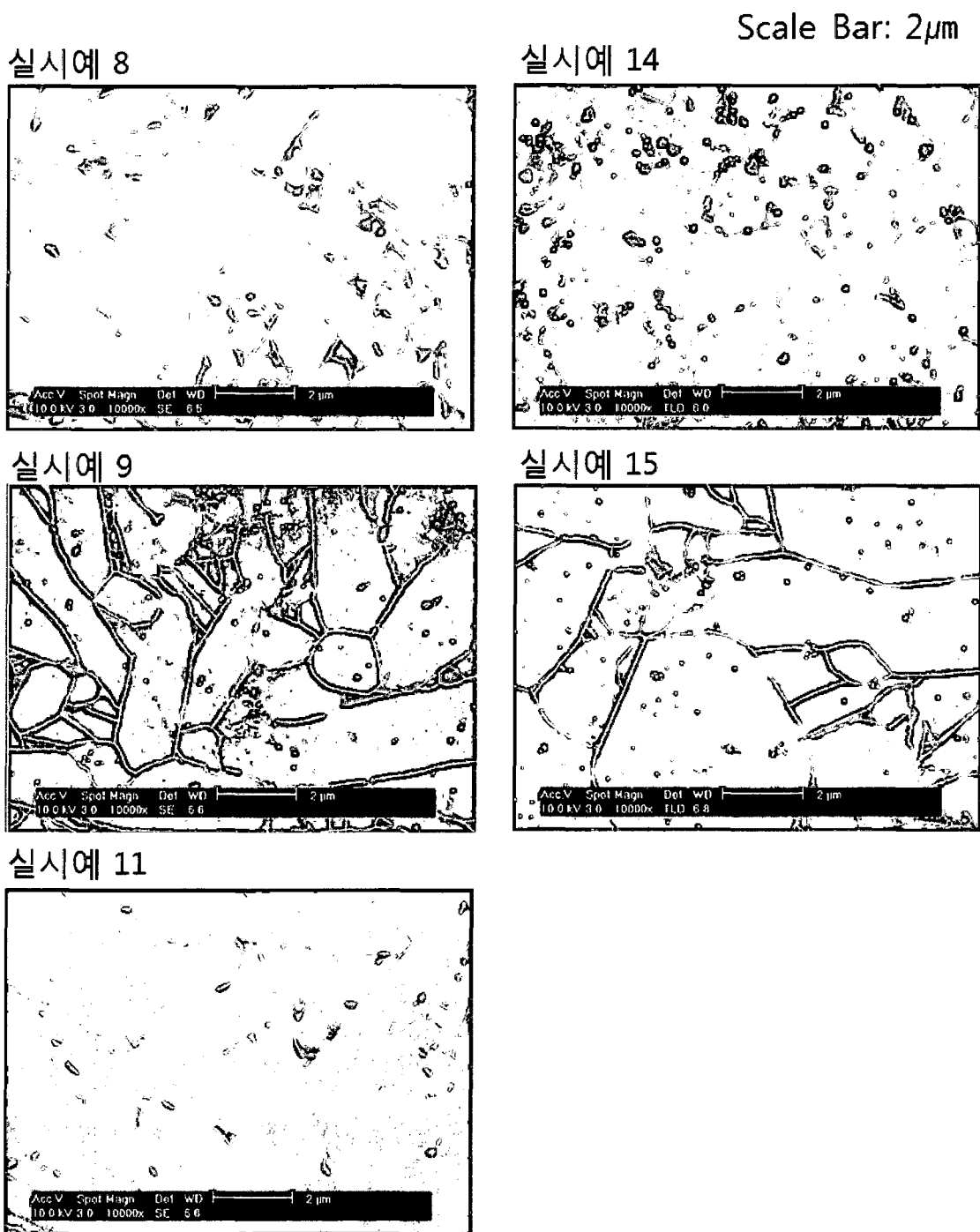
실시에 6



실시에 7



【도 5】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/009021**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C04B 35/584(2006.01)i, C04B 35/645(2006.01)i, C04B 35/58(2006.01)i, C04B 35/64(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B 35/584; C04B 35/64; C01B 21/068; H01L 23/13; C04B 35/622; C04B 35/645

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: high thermal conductivity, silicon nitride pellet, non-oxide-based sintering aid, compression molding, sintering, heat treatment, oxygen content, rare earth fluoride, magnesium silicide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-128569 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY) 09 May 2002 See paragraphs [0011]-[0016]; claims 1, 2.	1,9-11,13
Y		2-8,12
Y	KR 10-2007-0103330 A (HITACHI METALS, LTD.) 23 October 2007 See paragraphs [0033], [0043]-[0045], [0068], [0154].	2-4,12
Y	CN 101100388 B (TSINGHUA UNIVERSITY) 09 June 2010 See paragraph [0026]; claims 1-3.	5-8
X	CN 101215174 A (GUANGXI NORMAL UNIVERSITY) 09 July 2008 See claim 1; example 1.	1,7-9,11
A	JP 2005-330178 A (QINGHUA UNIVERSITY) 02 December 2005 See the entire document.	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 NOVEMBER 2016 (15.11.2016)

Date of mailing of the international search report

16 NOVEMBER 2016 (16.11.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/009021

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2002-128569 A	09/05/2002	JP 3648541 B2	18/05/2005
KR 10-2007-0103330 A	23/10/2007	CN 101192989 C	16/03/2005
		CN 101356292 A	03/07/2002
		JP 2002-097005 A	02/04/2002
		JP 2002-201076 A	16/07/2002
		JP 2004-231513 A	19/08/2004
		JP 3539634 B2	07/07/2004
		JP 3565425 B2	15/09/2004
		KR 10-0833962 B1	30/05/2008
		KR 10-0836150 B1	09/06/2008
		KR 10-2002-0024534 A	30/03/2002
		US 2002-0164475 A1	07/11/2002
		US 2005-0094381 A1	05/05/2005
		US 6846765 B2	25/01/2005
		US 7031166 B2	18/04/2006
CN101100388 B	09/06/2010	CN 101100388 A	09/01/2008
CN 101215174 A	09/07/2008	CN 101215174 B	09/06/2010
JP 2005-330178 A	02/12/2005	CN 101246253 C	22/03/2006
		CN 101597614 A	23/03/2005
		JP 4955936 B2	20/06/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C04B 35/584(2006.01)i, C04B 35/645(2006.01)i, C04B 35/58(2006.01)i, C04B 35/64(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C04B 35/584; C04B 35/64; C01B 21/068; H01L 23/13; C04B 35/622; C04B 35/645

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 고 열전도도, 질화규소 소결체, 비산화물계 소결 조제, 가압성형, 소결, 열처리, 산소 함유량, 희토류 불화물, 규화 마그네슘

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2002-128569 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY) 2002.05.09 단락 [0011]-[0016]; 청구항 1, 2 참조.	1, 9-11, 13
Y		2-8, 12
Y	KR 10-2007-0103330 A (히다찌켄조꾸가부시끼가이샤) 2007.10.23 단락 [0033], [0043]-[0045], [0068], [0154] 참조.	2-4, 12
Y	CN 101100388 B (TSINGHUA UNIVERSITY) 2010.06.09 단락 [0026]; 청구항 1-3 참조.	5-8
X	CN 101215174 A (GUANGXI NORMAL UNIVERSITY) 2008.07.09 청구항 1; 실시예 1 참조.	1, 7-9, 11
A	JP 2005-330178 A (QINGHUA UNIVERSITY) 2005.12.02 문헌 전체 참조.	1-13

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 11월 15일 (15.11.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 11월 16일 (16.11.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

박정민

전화번호 +82-42-481-3516



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2002-128569 A	2002/05/09	JP 3648541 B2	2005/05/18
KR 10-2007-0103330 A	2007/10/23	CN 101192989 C	2005/03/16
		CN 101356292 A	2002/07/03
		JP 2002-097005 A	2002/04/02
		JP 2002-201076 A	2002/07/16
		JP 2004-231513 A	2004/08/19
		JP 3539634 B2	2004/07/07
		JP 3565425 B2	2004/09/15
		KR 10-0833962 B1	2008/05/30
		KR 10-0836150 B1	2008/06/09
		KR 10-2002-0024534 A	2002/03/30
		US 2002-0164475 A1	2002/11/07
		US 2005-0094381 A1	2005/05/05
		US 6846765 B2	2005/01/25
		US 7031166 B2	2006/04/18
CN101100388 B	2010/06/09	CN 101100388 A	2008/01/09
CN 101215174 A	2008/07/09	CN 101215174 B	2010/06/09
JP 2005-330178 A	2005/12/02	CN 101246253 C	2006/03/22
		CN 101597614 A	2005/03/23
		JP 4955936 B2	2012/06/20