

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4808852号
(P4808852)

(45) 発行日 平成23年11月2日(2011.11.2)

(24) 登録日 平成23年8月26日(2011.8.26)

(51) Int.Cl.

F I

C O 4 B 35/58 (2006.01)

C O 4 B 35/58 1 O 2 G

請求項の数 4 (全 7 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2001-9019 (P2001-9019) (22) 出願日 平成13年1月17日 (2001.1.17) (65) 公開番号 特開2002-220285 (P2002-220285A) (43) 公開日 平成14年8月9日 (2002.8.9) 審査請求日 平成20年1月10日 (2008.1.10)</p>	<p>(73) 特許権者 000004547 日本特殊陶業株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 (74) 代理人 100094190 弁理士 小島 清路 (74) 代理人 100117134 弁理士 萩野 義昇 (72) 発明者 渡辺 洋紀 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本 特殊陶業株式会社内 (72) 発明者 松原 桂 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本 特殊陶業株式会社内</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化珪素／炭化タングステン複合焼結体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

窒化珪素及び炭化タングステンを含有する複合焼結体において、任意断面における全面積に対する炭化タングステン部分の面積の割合が20～30%であり、且つ、該任意断面において長軸長さが5μm以上の炭化タングステン凝集部が存在することを特徴とする窒化珪素／炭化タングステン複合焼結体。

【請求項2】

粒界に結晶質相が存在する請求項1記載の窒化珪素／炭化タングステン複合焼結体。

【請求項3】

上記窒化珪素は、粒子径の異なる2種以上が含有される請求項1又は2に記載の窒化珪素／炭化タングステン複合焼結体。

【請求項4】

上記複合焼結体の比抵抗が10000μ・cm以下であり、且つ室温から1000までの熱膨張係数が3.6～4.2ppm/である請求項1乃至3のいずれかに記載の窒化珪素／炭化タングステン複合焼結体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、窒化珪素／炭化タングステン複合焼結体に関し、更に詳しくは、低比抵抗と適正な熱膨張係数とのバランスに優れた窒化珪素／炭化タングステン複合焼結体に関する

ものである。本発明の窒化珪素 / 炭化タングステン複合焼結体は、グロープラグの発熱体材料等として用いられる。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来より、窒化珪素 / 炭化タングステン複合焼結体は、電気抵抗制御を容易に図ることができることから、グロープラグの発熱体材料等として使用されている。この電気抵抗制御により必要な特性を得るための方法として、例えば、特開平 8 - 6 4 3 4 6 号公報において開示されているように、焼結体中の導電性物質である炭化タングステンの添加割合と絶縁性物質である窒化珪素の添加割合を制御していた。

ところで、この窒化珪素 / 炭化タングステン複合焼結体をグロープラグの発熱体材料として用いた素子は、発熱体材料と、この発熱体材料を埋設するための窒化珪素セラミックスの支持体部と、高融点金属からなるリード線部とから素子構造が成り立っている。この素子構造の成立における重要なファクターは、発熱体材料と支持体材料、更にはリード線の熱膨張係数のバランスを取ることであり、熱膨張係数のミスマッチが大きいと焼成時のクラックの発生や、焼結体の低強度化及び実際の通電耐久性が悪化するという問題がある。このため、発熱体材料においては熱膨張係数の制御も重要となってくる。

この発熱体材料の熱膨張係数は、導電性を有する炭化タングステンの添加量に大きく影響されるが、炭化タングステンの添加量により、材料の熱膨張係数と比抵抗値がほぼ一義的に決まっている。しかしながら、消費電力を小さくするためには、熱膨張係数と同じでも比抵抗値を小さくする必要性があった。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、低比抵抗と適正な熱膨張係数とのバランスに優れた窒化珪素 / 炭化タングステン複合焼結体を提供することを目的とする。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記実情に鑑み、低比抵抗と適正な熱膨張係数とのバランスに優れた窒化珪素 / 炭化タングステン複合焼結体について鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 5 】

本発明の窒化珪素 / 炭化タングステン複合焼結体は、窒化珪素及び炭化タングステンを含有する複合焼結体において、任意断面における全面積に対する炭化タングステン部分の面積の割合が 2 0 ~ 3 0 % であり、且つ、該任意断面において長軸長さが 5 μ m 以上の炭化タングステン凝集部が存在することを特徴とする。

【 0 0 0 6 】

本発明の窒化珪素 / 炭化タングステン複合焼結体における窒化珪素としては特に限定されないが、粒子径の異なるものを 2 種以上含有させることができる。また、窒化珪素の含有量は、窒化珪素及び炭化タングステンの合計を 1 0 0 質量%とした場合、好ましくは 3 3 ~ 3 8 質量%とすることができる。3 3 質量%未満では炭化タングステン量が多く、熱膨張係数が大きくなり、一方、3 8 質量%を超えると複合焼結体の比抵抗が高くなり好ましくない。

【 0 0 0 7 】

本発明の窒化珪素 / 炭化タングステン複合焼結体には、希土類酸化物を含有させることができる。この希土類酸化物を構成する「希土類元素」としては、Y、Sc、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Er 及び Yb 等のうちの 1 種又は 2 種以上が挙げられる。

また、本発明の窒化珪素 / 炭化タングステン複合焼結体は、粒界において RE - Si - O - N (但し、RE は希土類元素) の結晶質相を含有するものとするることができる。この結晶質相が粒界に生じることにより、高温での粒界相の軟化を抑制し、高温での機械特性を向上させることができる。このような結晶質相としては、例えば、RE₂Si₂O₇、RE₂

10

20

30

40

50

SiO₅等が挙げられ、これらのうち1種又は2種以上が含有されていてもよい。

【0008】

上記複合焼結体の任意断面における全面積に対する炭化タングステン部分の面積の割合は、以下のようにして求められる。即ち、上記複合焼結体をホットプレス加圧軸方向が観察面になるように切断、平面研削、鏡面研磨を行う等によって任意断面を得て、倍率2000倍で観察される領域を電子線プローブマイクロアナライザーを用いて、全面積に対する、Wの検出感度の高い領域の面積の割合を算出する。

この炭化タングステン部分の面積の割合は、好ましくは25～28%である。この面積が20%未満では比抵抗が高くなり、30%を超えると比抵抗が低くなり好ましくない。

【0009】

また、上記任意断面における炭化タングステン凝集部の長軸長さは、走査型電子顕微鏡を用いて反射電子像を撮影し、炭化タングステン粒子が連結している部分の長手方向の直線距離を測定することにより求められる。

上記長軸長さは、好ましくは8μm以上である。この長さが5μm未満では比抵抗が高くなり好ましくない。

【0010】

本発明の窒化珪素/炭化タングステン複合焼結体は、比抵抗が10000μ・cm以下（好ましくは8000μ・cm以下、より好ましくは6000μ・cm以下）であり、且つ室温から1000℃までの熱膨張係数が3.6～4.2ppm/℃（好ましくは3.7～4.2ppm/℃、より好ましくは3.7～4.1ppm/℃）とすることができる。

上記比抵抗が10000μ・cmを超えると導電性が低下して発熱に必要な電圧が高くなり好ましくない。また、上記熱膨張係数が3.6ppm/℃未満では、高融点金属製のリード線の熱膨張係数（4.8ppm/℃）との差が広がり、一方、4.2ppm/℃を超えると、絶縁性セラミックスの熱膨張係数（3.6～3.8ppm/℃）との差が広がり、いずれも素子内部にクラックが発生したり、通電耐久性に劣り、好ましくない。

【0011】

参考発明の窒化珪素/炭化タングステン複合焼結体の製造方法は、粒子径の異なる2種の窒化珪素粉末及び炭化タングステン粉末を含有する原料粉末を焼成することを特徴とする。

【0012】

上記窒化珪素粉末としては、好ましくは0.7μm未満、より好ましくは0.3～0.7μm、更に好ましくは0.4～0.6μmの粒子（A）と、好ましくは0.7μm以上、より好ましくは0.7～1.5μm、更に好ましくは0.8～1.2μmの粒子（B）を併用することができる。

また、これらの含有割合は特に限定されないが、上記（A）と上記（B）の合計を100質量%とした場合、上記（A）を好ましくは40～70質量%、より好ましくは50～65質量%、特に好ましくは52.6～60.6質量%、上記（B）を好ましくは30～60質量%、より好ましくは35～50質量%、特に好ましくは39.4～47.4質量%とすることができる。上記（A）が40質量%未満、あるいは上記（B）が60質量%を超える場合、焼結性が低下し、一方、上記（A）が70質量%を超えるか、あるいは上記（B）が30質量%未満の場合、複合焼結体の比抵抗が高くなりいずれも好ましくない。

【0013】

比抵抗は、導電性物質である炭化タングステンと絶縁性物質である窒化珪素の添加割合で決定される。しかし、発熱体材料として必要なもう1つの要素である熱膨張係数が限定されている場合においては、それ以上の炭化タングステン添加量を増減させることができなくなってしまう。そこで、平均粒子径の大きい（0.7μm以上）窒化珪素粉末を複合添加することにより、絶縁性物質である窒化珪素粒子の比表面積が減少し、炭化タングステン粒子を連続的に存在させることができ、低比抵抗とすることができる。

【0014】

10

20

30

40

50

参考発明の窒化珪素 / 炭化タングステン複合焼結体の製造方法によれば、比抵抗が $10000 \mu \cdot \text{cm}$ 以下（好ましくは $8000 \mu \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $6000 \mu \cdot \text{cm}$ 以下）であり、且つ室温から 1000 までの熱膨張係数が $3.6 \sim 4.2 \text{ ppm} /$ （好ましくは $3.7 \sim 4.2 \text{ ppm} /$ 、より好ましくは $3.7 \sim 4.1 \text{ ppm} /$ ）である複合焼結体を得ることができる。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について、実施例及び比較例を挙げて具体的に説明する。

(1) 複合焼結体の作製

原料として、窒化珪素粉末（平均粒子径 0.5 及び $1.0 \mu \text{m}$ ）、炭化タングステン粉末（平均粒径 $0.6 \sim 1.0 \mu \text{m}$ ）、希土類酸化物粉末（ Y_2O_3 、 Er_2O_3 及び Yb_2O_3 〔平均粒径 $1.0 \sim 3.0 \mu \text{m}$ 〕）、及び SiO_2 粉末（平均粒径 $0.6 \mu \text{m}$ ）を用い、これを以下の表 1 に示す組成で配合し、窒化珪素製の球石を使用して純水中で 40 時間湿式混合した後、湯煎乾燥した。そして、得られた混合粉末を窒素雰囲気下、 1800 、 25 MPa の条件で 1 時間かけてホットプレスで焼成し、 $45 \times 45 \times 5 \text{ mm}$ の焼結体 No. 1 ~ 14 を得た。

【0016】

【表 1】

表 1

試料No.	Si_3N_4 (重量%)		WC (重量%)	RE_2O_3		SiO_2 (重量%)	
	$0.5 \mu \text{m}$	$1.0 \mu \text{m}$			(重量%)		
実施例	1	20	13	67	Y_2O_3	8	1.5
	2	20	13	67	Er_2O_3	12	1.0
	3	20	15	65	Yb_2O_3	10	1.0
	4	20	15	65	Y_2O_3	6	1.0
	5	20	18	62	Er_2O_3	10	2.0
比較例	6	20	20	60	Yb_2O_3	8	1.5
	7	20	23	57	Y_2O_3	8	1.0
	8	20	24	55	Yb_2O_3	8	1.5
	9	15	20	65	Er_2O_3	10	1.0
	10	25	10	65	Y_2O_3	8	2.0
	11	30	5	65	Yb_2O_3	8	1.5
	12	35	0	65	Yb_2O_3	8	1.5
	13	0	35	65	Er_2O_3	10	1.0
14	5	25	70	Er_2O_3	8	1.5	

【0017】

(2) 複合焼結体の評価

得られた焼結体 No. 1 ~ 14 について、1 相対密度、2 比抵抗値、3 室温 ~ 1000 の熱膨張係数、4 任意断面組織における炭化タングステン (WC) 部分の面積の割合、及び 5 任意断面における WC 凝集体の長軸長さを測定し、表 2 に示す。ここで、1 相対密度はアルキメデス法により測定し混合則で計算した理論密度に対する比で表した。また、2 比抵抗値は、 $3 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ の試験片に加工し、25 にてこの試験片の両端に測定端子を当て、ミリオームメーターで抵抗値を測定し、以下に記載の計算式で算出した。

比抵抗値 = (抵抗値 [μ] \times 試料断面積 [cm^2]) / 試料長さ [cm]

【0018】

10

20

30

40

50

3 熱膨張係数は、サンプルサイズ(4 mm×3 mm×15 mm)の試料をサーモプラスTMA8310型(リガク社製)を用いて、窒素雰囲気下、昇温速度10 /分で30から1000まで昇温して測定した。尚、標準試料として、30における長さが、30における測定試料の長さと同じアルミナで、1000における熱膨張係数が8.45 ppm/であるものを用いた。1000における標準試料の長さをA、1000における測定試料の長さをB、30における測定試料の長さをCとすると、測定試料の熱膨張係数は、次式で求められる。

$$= 8.45 \times 10^{-6} - (A - B) / \{ C \times (1000 - 30) \}$$

【0019】

4 WC部分の面積の割合

焼結体の断面を、鏡面研磨機を用いて鏡面にすることによって得た。この断面を、電子線プローブマイクロアナライザーJXA8800M型(日本電子社製)を用いて、倍率2000倍の視野で分析を行い、Wの検出感度の高い領域の全視野に対する面積割合を算出した。

5 WC凝集体の長軸長さは、上記4で得た試料を、走査型電子顕微鏡JSM8400型(日本電子社製)を用いて、倍率5000倍、加速電圧20kVで反射電子像を撮影し、炭化タングステン粒子が連結している部分の長手方向の直線距離を測定した。

【0020】

【表2】

表2

試料No.	相対密度 (%)	WC部分の面積の割合 (%)	WC凝集体長軸長さ(μm)	比抵抗 (μΩ·cm)	熱膨張係数 (ppm/°C)	
実施例	1	99	25	14	4800	4.1
	2	100	26	13	4200	4.0
	3	100	23	8	6500	3.9
	4	99	24	7	7200	3.7
	5	100	21	5	9500	3.7
比較例	6	99	19	5	21500	3.6
	7	99	17	6	38000	3.5
	8	100	15	4	55000	3.3
	9	96	19	5	75000	3.4
	10	100	19	6	41000	3.6
	11	100	18	6	69000	3.6
	12	100	18	2	125000	3.5
	13	89	17	3	96000	2.9
	14	92	32	8	58000	3.1

【0021】

(3) 実施例の効果

表2から明らかなように、試料No.6~13の焼結体は、WC含有量が少なく、WC部分の面積の割合が20%未満であり、比抵抗がいずれも20000μΩ·cmを超えた。特に試料No.12は炭化タングステン長軸長さが2μmと短く、比抵抗がかなり高く、熱膨張係数は大きくなった。また、試料No.14の焼結体はWC部分の面積の割合が30%以上となっており、焼結性が低下して比抵抗値が高くなり、熱膨張係数も小さくなった。

一方、No.1~5の焼結体は、WC部分の面積の割合及び炭化タングステン凝集体の長軸長さが本発明の範囲内であり、低い比抵抗、更には発熱体材料と支持体材料及びリード線部とのバランスの取りやすい熱膨張係数(3.7~4.1 ppm/)を示した。

【0022】

尚、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、目的、用途に応じて種々変更した実

10

20

30

40

50

施例とすることができる。

【 0 0 2 3 】

【 発明の 効果 】

本発明の窒化珪素 / 炭化タングステン複合焼結体によれば、焼結体の任意断面における全面積に対する炭化タングステン部分の面積の割合を 20 ~ 30 % とし、且つ、その任意断面における長軸長さが 5 μm 以上である炭化タングステン凝集部を有することで、低比抵抗及び適正な熱膨張係数のバランスに優れたものとなる。

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 正也

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

審査官 押見 幸雄

(56)参考文献 特開2000-327426(JP,A)

特開昭64-045755(JP,A)

特開平10-029868(JP,A)

特開平08-045648(JP,A)

特開平05-025637(JP,A)

特開平11-012040(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/584

H05B 3/10

H05B 3/12

F23Q 7/00