(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119301092 A
(43)申请公布日 2025.01.10

(21)申请号 202380043996.1
(22)申请日 2023.08.31
(30)优先权数据
2022-153196 2022.09.27 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.11.29
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/031775 2023.08.31
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/070470 JA 2024.04.04
(71)申请人 株式会社东芝
地址 日本
申请人 东芝高新材料公司
(72)发明人 深泽孝幸 青木克之 宝槻直十 山形荣人
(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
专利代理师 吴倩
(51)Int.Cl.
C04B 35/596(2006.01)
C04B 35/64(2006.01)
F16C 33/24(2006.01)
F16C 33/32(2006.01)
H05K 1/03(2006.01)

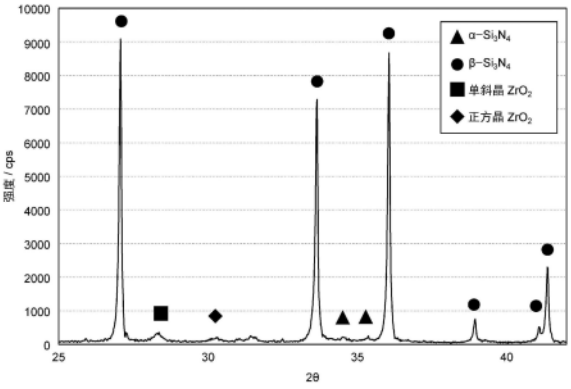
权利要求书2页 说明书17页 附图3页

(54)发明名称

氮化硅烧结体、耐磨损性部件、半导体装置用基板、以及氮化硅烧结体的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种可进行低温烧成且强度高的氮化硅烧结体。实施方式涉及的氮化硅烧结体以氧化物换算计含有0.1质量%以上且10质量%以下的锆。在对所述氮化硅烧结体的任意的截面进行XRD分析(2θ)时,在将基于α型氮化硅晶粒在35.3°±0.2°下检测到的最强峰强度设定为$I_{35.3}$、将基于β型氮化硅晶粒在27.0°±0.2°下检测到的最强峰设定为$I_{27.0}$、将基于氮化锆在33.9°±0.2°下检测到的最强峰设定为$I_{33.9}$的情况下,满足$0.01 \leq I_{35.3}/I_{27.0} \leq 0.5$及$0 \leq I_{33.9}/I_{27.0} \leq 1.0$。



CN 119301092 A

1.一种氮化硅烧结体,其是以氧化物换算计含有0.1质量%以上且10质量%以下的锆的氮化硅烧结体,其中,

在对任意的截面进行XRD分析(2θ)时,在将基于α型氮化硅晶粒在35.3°±0.2°下检测到的最强峰强度设定为$I_{35.3}$、将基于β型氮化硅晶粒在27.0°±0.2°下检测到的最强峰设定为$I_{27.0}$、将基于氮化锆在33.9°±0.2°下检测到的最强峰设定为$I_{33.9}$的情况下,满足下式:

$0.01 \leqslant I_{35.3}/I_{27.0} \leqslant 0.5$、及

$0 \leqslant I_{33.9}/I_{27.0} \leqslant 1.0$。

2.根据权利要求1所述的氮化硅烧结体,其中,在所述XRD分析(2θ)中,在将基于锆氧化物在30.1°±0.2°下检测到的最强峰设定为$I_{30.1}$的情况下,满足下式:

$0.02 \leqslant I_{30.1}/I_{27.0} \leqslant 0.30$。

3.根据权利要求2所述的氮化硅烧结体,其中,在所述XRD分析(2θ)中,在将基于锆氧化物在28.2°±0.2°下检测到的最强峰设定为$I_{28.2}$的情况下,满足下式:

$0.01 \leqslant I_{28.2}/I_{27.0} \leqslant 0.30$。

4.根据权利要求1~3中任一项所述的氮化硅烧结体,其中,在所述XRD分析(2θ)中,在将在36.7°±0.2°下检测到的最强峰设定为$I_{36.7}$、将在41.9°±0.2°下检测到的最强峰设定为$I_{41.9}$的情况下,满足下式:

$0 \leqslant I_{36.7}/I_{27.0} \leqslant 0.50$、或

$0 \leqslant I_{41.9}/I_{27.0} \leqslant 0.50$。

5.根据权利要求1~3中任一项所述的氮化硅烧结体,其中,

含有所述锆的氧化物粒子,

所述氧化物粒子的平均粒径为0.05μm以上且2μm以下,

在任意的截面的100μm×100μm的测定区域中,所述氧化物粒子的合计面积在0.01%以上且15%以下的范围内。

6.根据权利要求4所述的氮化硅烧结体,其中,

含有所述锆的氧化物粒子,

所述氧化物粒子的平均粒径为0.05μm以上且2μm以下,

在任意的截面的100μm×100μm的测定区域中,所述氧化物粒子的合计面积在0.01%以上且15%以下的范围内。

7.根据权利要求1~3中任一项所述的氮化硅烧结体,其中,在任意的截面的100μm×100μm的测定区域中,空隙的最大径为3μm以下。

8.根据权利要求5所述的氮化硅烧结体,其中,在100μm×100μm的所述测定区域中,空隙的最大径为3μm以下。

9.一种耐磨损性部件,其使用了权利要求1~3中任一项所述的氮化硅烧结体。

10.一种耐磨损性部件,其使用了权利要求7所述的氮化硅烧结体。

11.一种耐磨损性部件,其使用了权利要求8所述的氮化硅烧结体。

12.一种半导体装置用基板,其使用了权利要求1~3中任一项所述的氮化硅烧结体。

13.一种半导体装置用基板,其使用了权利要求7所述的氮化硅烧结体。

14.一种半导体装置用基板,其使用了权利要求8所述的氮化硅烧结体。

15.一种氮化硅烧结体的制造方法,其具备下述工序:

通过混合氮化硅粉末和至少锆化合物粉末并进行成形而制作成形体的工序;

通过对所述成形体进行脱脂而制作脱脂体的工序;

将所述脱脂体配置在烧成室中的工序;

在所述烧成室内配置填充粉的工序;和

在配置了所述填充粉的所述烧成室内,在低于1650℃的温度下对所述脱脂体进行烧成的烧成工序。

16.根据权利要求15所述的氮化硅烧结体的制造方法,其中,所述烧成工序中的烧成温度低于1550℃。

17.根据权利要求15或16所述的氮化硅烧结体的制造方法,其中,所述烧成工序中的压力变化为0.1MPa以下。

18.根据权利要求15或16所述的氮化硅烧结体的制造方法,其中,所述填充粉为选自氮化硅、氧化硅、氧化镁、滑石中的1种以上。

19.根据权利要求17所述的氮化硅烧结体的制造方法,其中,所述填充粉为选自氮化硅、氧化硅、氧化镁、滑石中的1种以上。

氮化硅烧结体、耐磨损性部件、半导体装置用基板、以及氮化硅烧结体的制造方法

技术领域

[0001] 后述的实施方式大致涉及氮化硅烧结体、耐磨损性部件、半导体装置用基板以及氮化硅烧结体的制造方法。

背景技术

[0002] 氮化硅烧结体因充分利用高强度而被应用于各种领域。例如,在国际公开第2020/121752号公报(专利文献1)中,氮化硅烧结体被用于轴承滚珠等耐磨损性部件。在国际公开第2020/044974号公报(专利文献2)中,氮化硅烧结体被用于半导体装置用基板。根据专利文献1,得到了三点弯曲强度为900MPa以上的氮化硅烧结体。根据专利文献2,得到了三点弯曲强度为700MPa以上的氮化硅烧结体。

[0003] 在专利文献1及专利文献2中记载的制造方法中,通过1600～2000℃的范围的高温烧成制作氮化硅烧结体。一般来讲,对氮化硅烧结体进行烧成的烧成炉为电炉。近年来,脱碳的要求高涨。在氮化硅烧结体的制造中,为了降低二氧化碳的排放量,认为降低烧成温度是有效的。

[0004] 例如,在日本专利第5811391号公报(专利文献3)中,公开了在烧成室中采用填充粉的方法。在专利文献3中,通过采用填充粉,从而抑制了从脱脂体排出的SiO气体及Mg气体的影响。可是,其烧成温度为1550～1900℃。专利文献3中记载的制造方法中的烧成温度与专利文献1及专利文献2中记载的烧成温度为同等程度。

[0005] 例如,在日本专利第5062402号公报(专利文献4)中,示出了采用反应烧结在1300～1375℃进行烧成。根据专利文献4中记载的制造方法,虽然在低温下进行烧成,但是所得到的氮化硅烧结体的强度为140MPa左右。如果是这样的低强度,则使用氮化硅烧结体作为耐磨损性部件或半导体装置用基板是困难的。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开第2020/121752号公报

[0009] 专利文献2:国际公开第2020/044974号公报

[0010] 专利文献3:日本专利第5811391号公报

[0011] 专利文献4:日本专利第5062402号公报

发明内容

[0012] 发明所要解决的问题

[0013] 如以上所述,以往并没有能在低温下进行烧成、且强度高的氮化硅烧结体。本发明的实施方式是为了应对这样的课题,目的是提供一种可低温烧成、且强度高的氮化硅烧结体。

[0014] 用于解决问题的手段

[0015] 实施方式涉及的氮化硅烧结体以氧化物换算计含有0.1质量%以上且10质量%以下的锆。在对所述氮化硅烧结体的任意的截面进行XRD分析(2θ)时,在将基于α型氮化硅晶粒在35.3°±0.2°下检测到的最强峰强度设定为$I_{35.3}$、将基于β型氮化硅晶粒在27.0°±0.2°下检测到的最强峰设定为$I_{27.0}$、将基于氮化锆在33.9°±0.2°下检测到的最强峰设定为$I_{33.9}$的情况下,满足$0.01 \leqslant I_{35.3}/I_{27.0} \leqslant 0.5$及$0 \leqslant I_{33.9}/I_{27.0} \leqslant 1.0$。

附图说明

[0016] 图1是表示耐磨损性部件的一个例子即轴承滚珠的示意图。

[0017] 图2是表示半导体装置用基板的一个例子的示意图。

[0018] 图3是表示烧成室的一个例子的顶视图。

[0019] 图4是表示烧成室的另一个例子的侧视图。

[0020] 图5是表示实施方式涉及的氮化硅烧结体的XRD分析结果的一个例子的曲线图。

具体实施方式

[0021] 实施方式涉及的氮化硅烧结体以氧化物换算计含有0.1质量%以上且10质量%以下的锆。在对所述氮化硅烧结体的任意的截面进行XRD分析(2θ)时,在将基于α型氮化硅晶粒在35.3°±0.2°下检测到的最强峰强度设定为$I_{35.3}$、将基于β型氮化硅晶粒在27.0°±0.2°下检测到的最强峰设定为$I_{27.0}$、将基于氮化锆在33.9°±0.2°下检测到的最强峰设定为$I_{33.9}$的情况下,满足$0.01 \leqslant I_{35.3}/I_{27.0} \leqslant 0.5$及$0 \leqslant I_{33.9}/I_{27.0} \leqslant 1.0$。

[0022] 实施方式涉及的氮化硅烧结体以氧化物换算计含有0.1质量%以上且10质量%以下的锆。将锆换算为ZrO_2形式的氧化物。锆(Zr)成分的至少一部分在1300℃前后形成液相。因此,锆具有降低烧成温度的效果。因此,为了在低温下进行烧成,以氧化物换算计含有0.1质量%以上且10质量%以下的锆是有效的。若锆含量以氧化物换算计低于0.1质量%,则添加效果小。如果锆含量以氧化物换算计超过10质量%,则较多地形成氮化锆。此外,具有空隙变大的可能性。因此,强度及绝缘性降低。所以,锆含量以氧化物换算计优选在0.1质量%以上且10质量%以下的范围内,更优选在0.5质量%以上且6质量%以下的范围内。

[0023] 此外,对实施方式涉及的氮化硅烧结体的任意的截面进行了XRD分析(2θ),在其分析结果中,在将基于α型氮化硅晶粒在35.3°±0.2°下检测到的最强峰强度设定为$I_{35.3}$、将基于β型氮化硅晶粒在27.0°±0.2°下检测到的最强峰强度设定为$I_{27.0}$、将基于氮化锆在33.9°±0.2°下检测到的最强峰强度设定为$I_{33.9}$的情况下,满足$0.01 \leqslant I_{35.3}/I_{27.0} \leqslant 0.5$及$0 \leqslant I_{33.9}/I_{27.0} \leqslant 1.0$。

[0024] 首先,对XRD分析(2θ)的方法进行说明。在XRD分析中,将氮化硅烧结体的任意的截面作为测定面。采用表面粗糙度Ra为1μm以下的截面作为测定面。在XRD分析中,使用Cu靶(Cu-Kα)。将管电压设定为40kV、将管电流设定为40mA、将扫描速度设定为2.0°/min、将狭缝(RS)设定为0.15mm、将扫描范围(2θ)设定为10°~50°,实施XRD分析。通过XRD分析,能够进行与结晶化合物相应的定性分析或定量分析。测定中采用BRUKER公司制造的D8 ADVANCE或具有与其同等的性能的装置。

[0025] 在所得到的分析结果中,将基于α型氮化硅晶粒在35.3°±0.2°下检测到的最强峰强度设定为$I_{35.3}$、将基于β型氮化硅晶粒在27.0°±0.2°下检测到的最强峰设定为$I_{27.0}$、将基

于氮化锆在33.9°±0.2°下检测到的最强峰设定为$I_{33.9}$。

[0026] 所谓最强峰,是指在规定的范围内分别检测到的峰中强度最大的峰。作为“强度”,采用峰顶的强度。此外,只要峰顶在规定的范围内,峰的下端也可以超出规定的范围。在基于α型氮化硅晶粒的峰中,也包含α型SiAlON(也可以称为硅铝氧氮陶瓷或赛纶陶瓷)。在基于β型氮化硅晶粒的峰中,也包含β型SiAlON。氮化硅烧结体中的α型氮化硅晶粒及β型氮化硅晶粒的存在能够通过其它XRD峰来确认。例如,如果α型氮化硅晶粒存在,则可在35.3°±0.2°和31.0°±0.2°下检测到峰。此外,如果β型氮化硅晶粒存在,则可在27.0°±0.2°和33.7°±0.2°下检测到峰。换句话说,当在35.3°±0.2°和31.0°±0.2°下检测到峰时,判定在该氮化硅烧结体中存在α型氮化硅晶粒。同样,如果在27.0°±0.2°和33.7°±0.2°下检测到峰,就判定在该氮化硅烧结体中存在β型氮化硅晶粒。

[0027] 关于氮化锆,必要的话可通过定性分析确认其存在的有无。在通过定性分析或定量分析没有检测到氮化锆时,认定$I_{33.9}$的峰不存在、即$I_{33.9}=0$。只要是简易地通过定性分析或定量分析就能够确认含有锆的氮化硅烧结体,也可以将在33.9°±0.2°下检测到的峰认定为基于氮化锆的峰($I_{33.9}$)。

[0028] 满足$0.01\leqslant I_{35.3}/I_{27.0}\leqslant 0.5$,这表示α型氮化硅晶粒和β型氮化硅晶粒的双方都存在。α型氮化硅晶粒是纵横比容易低于2的圆形粒子。β型氮化硅晶粒容易成为纵横比为2以上的细长粒子。通过α型氮化硅晶粒进入细长的β型氮化硅晶粒彼此的间隙中,而使氮化硅烧结体致密化,从而能够提高氮化硅烧结体的强度。由此,如后述那样,即使是烧成温度低于1650℃的低温烧成,也能够得到强度高的氮化硅烧结体。

[0029] 氮化硅烧结体的主成分为氮化硅。$I_{35.3}/I_{27.0}$为0.5以下,这表示在氮化硅烧结体中β型氮化硅晶粒按质量计含有最多。也就是说,β型氮化硅晶粒的质量比大于α型氮化硅晶粒的质量比。此外,在XRD分析中出现的峰受组成、结晶性、存在量、取向性等的影响。在有关β型氮化硅晶粒的峰中,在27.0°±0.2°下检测到的峰的强度为最大的可能性高。此外,在有关α型氮化硅晶粒的峰中,在35.3°±0.2°下检测到的峰为最大的可能性高。通过控制基于α型氮化硅晶粒的最大峰强度$I_{35.3}$及基于其它成分的最大峰强度相对于基于成为主成分的β型氮化硅晶粒的最大峰强度$I_{27.0}$的比,能够谋求组织的最佳化。

[0030] 如果$I_{35.3}/I_{27.0}$在0.01以上且0.5以下的范围内,则成为在β型氮化硅晶粒彼此的间隙中分布α型氮化硅晶粒的形态。细长的β型氮化硅晶粒复杂地缠绕,成为α型氮化硅晶粒埋没其间隙的形态,关系到强度提高。如果$I_{35.3}/I_{27.0}$低于0.01,则有α型氮化硅晶粒的存在量不足的可能性。β型氮化硅晶粒彼此的间隙变大,成为氮化硅烧结体的强度下降的原因。此外,变得容易形成空隙,有氮化硅烧结体的绝缘性下降的可能性。如果$I_{35.3}/I_{27.0}$大到超过0.5,则β型氮化硅晶粒不足,不能形成细长的β型氮化硅晶粒复杂地缠绕的形态。其结果是,有氮化硅烧结体的强度下降的可能性。所以,$I_{35.3}/I_{27.0}$优选在0.01以上且0.5以下的范围内,更优选在0.05以上且0.4以下的范围内。

[0031] $I_{33.9}$是基于氮化锆(ZrN)的峰。在对实施方式涉及的氮化硅烧结体进行XRD分析时,满足$0\leqslant I_{33.9}/I_{27.0}\leqslant 1.0$。$I_{33.9}/I_{27.0}$为1.0以下,这表示相对于β型氮化硅晶粒抑制了氮化锆的存在量。如果$I_{33.9}/I_{27.0}$超过1.0,则氮化锆多,因而氮化硅烧结体的强度降低。此外,由于氮化锆是导电材料,因此氮化硅烧结体的绝缘性降低。因此,$I_{33.9}/I_{27.0}$优选在0以上且1.0以下的范围内,更优选在0以上且0.6以下的范围内。再者,所谓$I_{33.9}/I_{27.0}=0$,表示ZrN不

存在、或没有检测到$I_{33.9}$(为检测界限以下)。

[0032] 在XRD分析中,在将基于锆氧化物在28.2°±0.2°下检测到的最强峰强度设定为$I_{28.2}$的情况下,优选满足$0.01 \leqslant I_{28.2}/I_{27.0} \leqslant 0.30$。另外,在将基于锆氧化物在30.1°±0.2°下检测到的最强峰强度设定为$I_{30.1}$的情况下,优选满足$0.02 \leqslant I_{30.1}/I_{27.0} \leqslant 0.30$。

[0033] 存在基于锆氧化物的峰,这表示氮化硅烧结体中的锆的至少一部分作为锆氧化物存在。作为锆氧化物,可列举出ZrO_2、复合Zr氧化物等。例如,当在烧结助剂中使用氧化铝时,作为复合Zr氧化物,也有时形成Zr-Al-O化合物。同样,当在烧结助剂中使用氧化镁时,作为复合Zr氧化物,也有时形成Zr-Mg-O化合物。在复合Zr氧化物中还可含有部分稳定化氧化锆、稳定化氧化锆等。作为部分稳定化氧化锆或稳定化氧化锆,可列举出在氧化锆中固溶了氧化钇、氧化铈、氧化镁等的氧化物。

[0034] 锆氧化物具有单斜晶、正方晶或立方晶中的任一晶体结构。检测到$I_{28.2}$或$I_{30.1}$,这表示锆氧化物为单斜晶或正方晶。单斜晶是室温下稳定的晶体结构。正方晶是在1170℃附近稳定的晶体结构。立方晶是在2370℃附近稳定的晶体结构。在XRD分析中,检测到锆氧化物的峰,这表示存在结晶性的锆氧化物。在氮化硅烧结体中,锆氧化物存在于晶界相中。通过在晶界相中存在锆氧化物的结晶化合物,能够强化晶界相。由此,能够进一步提高氮化硅烧结体的强度。

[0035] 满足$0.01 \leqslant I_{28.2}/I_{27.0} \leqslant 0.30$或$0.02 \leqslant I_{30.1}/I_{27.0} \leqslant 0.30$,这表示锆氧化物为单斜晶或正方晶。此外,也可以满足$0.01 \leqslant I_{28.2}/I_{27.0} \leqslant 0.30$及$0.02 \leqslant I_{30.1}/I_{27.0} \leqslant 0.30$双方,也可以只满足一方。此外,在只满足一方时,优选没有检测到$I_{28.2}$或$I_{30.1}$中的任一方的峰(检测界限以下)。此外,如果检测到$I_{28.2}$则表示锆氧化物为单斜晶。如果检测到$I_{30.1}$则表示锆氧化物为正方晶。

[0036] 以从室温至1000℃附近稳定的单斜晶或正方晶作为主体。另一方面,立方晶是在2370℃附近稳定的。单斜晶或正方晶为主体,这表示在低于1650℃的低温下烧成的组织稳定。如果立方晶多,则表示通过烧成工序传至烧结体中的热不稳定。这有可能成为不能控制锆氧化物的尺寸及空隙的原因。换句话说,优选立方晶的锆氧化物少或不存在。立方晶的锆氧化物能够用TEM(透射式电子显微镜)等观察。

[0037] 此外,优选存在正方晶的锆氧化物。如后述那样,如果在烧结工序中锆氧化物与氧化镁等烧结助剂发生反应,则锆氧化物成为正方晶且稳定。换句话说,存在正方晶的锆氧化物,这表示锆氧化物与其它烧结助剂通过反应而稳定。作为其它烧结助剂,可列举形成部分稳定化氧化锆的成分。

[0038] 因此,$I_{28.2}/I_{27.0}$优选在0.01以上且0.30以下的范围内,更优选在0.05以上且0.20以下的范围内。此外,$I_{30.1}/I_{27.0}$优选在0.02以上且0.30以下的范围内,更优选在0.05以上且0.20以下的范围内。

[0039] 此外,在XRD分析中,在将在36.7°±0.2°下检测到的最强峰强度设定为$I_{36.7}$、将在41.9°±0.2°下检测到的最强峰强度设定为$I_{41.9}$的情况下,优选满足$0 \leqslant I_{36.7}/I_{27.0} \leqslant 0.50$或$0 \leqslant I_{41.9}/I_{27.0} \leqslant 0.50$。也可以满足$0 \leqslant I_{36.7}/I_{27.0} \leqslant 0.50$及$0 \leqslant I_{41.9}/I_{27.0} \leqslant 0.50$双方,也可以只满足任一方。

[0040] 在36.7°±0.2°下检测到的峰及在41.9°±0.2°下检测到的峰基于晶界相的结晶化合物。在这2个范围观测到的峰基于锆氧化物以外的结晶化合物,表示在晶界相中存在锆

氧化物以外的结晶化合物。作为这些结晶化合物,可列举出含有选自稀土类元素、铝、镁中的1种以上的化合物。作为稀土类元素可列举钇、镧系元素。作为结晶化合物,可列举出含有选自稀土类元素、铝、镁中的元素的氧化物、氮化物或氧氮化物。各自也可以为复合氧化物、复合氮化物、复合氧氮化物。

[0041] 如后述那样,作为烧结助剂,可列举出稀土类元素氧化物、镁氧化物、铝氧化物。稀土类元素和镁通过固溶于氧化锆中而形成复合Zr氧化物。复合Zr氧化物成为稳定相。铝和氧也有时通过固溶于氮化硅中而形成SiAlON。

[0042] 满足$0 \leqslant I_{36.7}/I_{27.0} \leqslant 0.50$或$0 \leqslant I_{41.9}/I_{27.0} \leqslant 0.50$,这表示有助于烧结助剂形成稳定相。也就是说,晶界相的结晶化合物的存在量被抑制。由此,能够谋求锆氧化物粒子的钉扎效果所带来的晶界相的强化。换句话说,优选$I_{36.7}/I_{27.0}$或$I_{41.9}/I_{27.0}$不超过0.50。如果它们分别超过0.50,则较多地存在锆氧化物以外的钉扎效果低的结晶化合物。因此,$I_{36.7}/I_{27.0}$优选在0以上且0.50以下的范围内,更优选在0以上且0.4以下的范围内。$0 \leqslant I_{41.9}/I_{27.0} \leqslant 0.50$优选在0以上且0.5以下的范围内,更优选在0以上且0.4以下的范围内。

[0043] 此外,通过在晶界相中存在结晶化合物,能够提高氮化硅烧结体的强度及硬度。这是因为与非晶质相相比结晶化合物相较硬。强度及硬度的提高关系到耐磨损性的提高。因此,优选满足$0 < I_{36.7}/I_{27.0} \leqslant 0.50$、$0 < I_{41.9}/I_{27.0} \leqslant 0.50$、$0 < I_{36.7}/I_{27.0} \leqslant 0.50$及$0 < I_{41.9}/I_{27.0} \leqslant 0.50$中的1个以上。

[0044] 图5是表示实施方式涉及的氮化硅烧结体的XRD分析结果的一个例子的曲线图。图5中,标注三角符号的峰是基于α型氮化硅晶粒的峰。标注圆符号的峰是基于β型氮化硅晶粒的峰。标注方块符号的峰是基于单斜晶锆氧化物的峰。标注菱形符号的峰是基于正方晶锆氧化物的峰。

[0045] 在图5所示的分析结果中,$I_{35.3}/I_{27.0}$在0.01以上且0.5以下的范围内,$I_{33.9}/I_{27.0}$在0以上且1.0以下的范围内。$I_{30.1}/I_{27.0}$在0.02以上且0.30以下的范围内,$I_{28.2}/I_{27.0}$在0.01以上且0.30以下的范围内。再者,在图5所示的分析结果中,在36.7°±0.2°的范围及41.9°±0.2°的范围内没有检测到峰。也就是说,$I_{36.7}/I_{27.0}$及$I_{41.9}/I_{27.0}$为零。

[0046] 此外,优选氮化硅烧结体含有锆氧化物粒子。例如,锆氧化物粒子分散地存在于氮化硅烧结体中的晶界相中。在任意的截面中的100μm×100μm的测定区域中,锆氧化物粒子的平均粒径优选为0.05μm以上且2μm以下。

[0047] 如前述那样,优选锆氧化物是具有规定的XRD峰的晶体化合物。所谓锆氧化物粒子的粒径,是锆氧化物的粒子的尺寸。锆氧化物粒子可以是单晶体、多晶体中的任一个。锆氧化物粒子的平均粒径优选在0.05μm以上且2μm以下的范围内。如果平均粒径在0.05μm以上且2μm以下的范围内,则强化晶界相的功能提高。如果平均粒径低于0.05μm,则有强化晶界相的功能不足的可能性。此外,如果平均粒径超过2μm,则有氮化硅晶粒与锆氧化物粒子之间的间隙变大的可能性。如果间隙变大,则成为发生空隙的原因。因此,锆氧化物粒子的平均粒径优选在0.05μm以上且2μm以下的范围内,更优选在0.1μm以上且1μm以下的范围内。

[0048] 此外,在100μm×100μm的测定区域中,锆氧化物粒子的合计面积优选在0.01%以上且15%以下的范围内。通过相对于100μm×100μm的测定区域的面积比为0.01%以上且15%以下,能够使锆氧化物粒子更均匀地分布。通过控制锆氧化物粒子的平均粒径和面积比,能够进一步提高效果。更优选的是,无论测定任意的截面的哪个测定区域,锆氧化物粒

子的合计面积都在0.01％以上且15％以下的范围内。

[0049] 对锆氧化物粒子的平均粒径及面积比的测定方法进行说明。首先,从氮化硅烧结体得到任意的截面。只要能用扫描式电子显微镜(SEM)观察截面,其前处理就没有限定。例如,优选用SEM观察离子铣削的截面。在基于SEM的观察中,也可以采用进行了XRD分析的截面。在这种情况下,首先,通过SEM摄影1000倍以上的放大照片(SEM照片)。从放大照片中随机抽出100μm×100μm的测定区域。测定映现在测定区域中的各锆氧化物粒子的粒径。在粒子的外缘上测定最分离的2点间的距离作为粒径。将在100μm×100μm的测定区域中测定的粒径的平均值作为平均粒径。再者,当在SEM照片中难以识别锆氧化物粒子时,也可以通过能量色散型X射线光谱分析(EDX)进行锆和氧的元素分布(element mapping)。在含有复合Zr氧化物时,通过并用复合的元素的分布,也可以识别锆氧化物粒子。例如,通过EDX的元素分布,能够将锆和氧重叠的区域判定为锆氧化物粒子。

[0050] 氮化硅烧结体中的空隙的最大径优选为3μm以下。在空隙的最大径的测定中,采用氮化硅烧结体的任意的截面的SEM照片。在空隙的最大径的测定中也可以使用锆氧化物粒子的粒径的测定中所使用的SEM照片。测定映现在SEM照片上的空隙的长径。测定空隙的外缘上最远离的2点间的距离作为空隙的长径。在映现在100μm×100μm的测定区域中的空隙中,将最大的长径作为空隙的最大径。更优选空隙的最大径为1μm以下。

[0051] 空隙可通过采用图像解析软件解析SEM照片来观察。作为图像解析软件,采用Image J或与其同等以上的软件。在截面的SEM照片中,在空隙和其它部分中产生对比度。例如,空隙的颜色与空隙以外的部分的颜色相比看着更黑、更浓。通过利用该对比度的差异使SEM照片2值化,能够判别空隙和其它部分。

[0052] 作为用于2值化的阈值,采用可通过“模态法”或“识别分析2值化法”得到的值。在图像解析软件具备识别分析2值化法的功能时,采用该图像解析软件的识别分析2值化法。在识别分析2值化法中,通过解析软件根本地决定阈值。因此,容易进行空隙的识别。例如,SEM照片中,空隙周边的可看成白色的区域为空隙和氮化硅烧结体的边界。所以,空隙周边的可看成白色的区域不应作为空隙来计数。此外,SEM照片中,氮化硅烧结体为灰色。通过采用由“模态法”或“识别分析2值化法”所得到的阈值,能够用黑色表示空隙、用白色表示空隙周边的白区域和氮化硅烧结体。通过采用被2值化的图像,能够识别映现在SEM照片上的空隙和其它区域。

[0053] 例如,在100μm×100μm的测定区域中,优选锆氧化物粒子的平均粒径为0.05μm以上且2μm以下、锆氧化物粒子的合计面积为0.01％以上且15％以下、且空隙的最大径为3μm以下。更优选在100μm×100μm的测定区域中,锆氧化物粒子的平均粒径为0.1μm以上且1μm以下、锆氧化物粒子的合计面积为0.01％以上且15％以下、且空隙的最大径为1μm以下。

[0054] 只要是具有上述构成的氮化硅烧结体,即使是低于1650℃的烧成温度,也能够得到600MPa以上的三点弯曲强度。此外,能够得到13kV/mm以上的绝缘强度。三点弯曲强度可依据JIS-R-1601(2008)进行测定。绝缘强度可按照JIS-C-2141(1992)的绝缘击穿的强度来测定。再者,JIS-R-1601与ISO14704对应。JIS-C-2141与IEC672-2对应。

[0055] 这样的氮化硅烧结体能够在多种领域中应用。实施方式涉及的氮化硅烧结体能够用于耐磨损性部件。图1是表示耐磨损性部件的一个例子即轴承滚珠的示意图。图1中,1表示轴承滚珠。轴承滚珠1为正球状的球。由氮化硅烧结体形成的轴承滚珠1具有优异的耐磨

损性。

[0056] 轴承具有在内轮与外轮之间配置轴承滚珠1这样的结构。一般来讲,内轮和外轮由轴承钢形成。如果使轴承高速旋转,则有时发生电蚀。在使用实施方式涉及的轴承滚珠1时,由于氮化硅烧结体的绝缘性高,因此能够抑制电蚀发生。

[0057] 此外,在轴承滚珠1的表面产生摩擦。实施方式涉及的氮化硅烧结体由于耐磨损性优异,因此具有优异的耐久性。作为耐磨损性部件,除轴承滚珠以外,还有轧制用那样的各种辊材、凸轮滚子那样的发动机构件、轴承构件、压缩机用叶轮、燃气轮机叶片、摩擦搅拌接合用工具构件等。

[0058] 此外,实施方式涉及的氮化硅烧结体能够用于半导体装置用基板。图2是表示半导体装置用基板的一个例子的示意图。图2中,2是半导体装置用基板。图2中,例示了四边形的基板,但基板的形状也可以是圆形、L字形、U字形。

[0059] 在半导体装置用基板2中,可设置电路部及半导体元件等。电路部为金属板或金属化层等。电路部根据需要通过接合层接合在基板上。此外,通过在电路部上安装半导体元件等而得到半导体装置。通过使用实施方式涉及的氮化硅烧结体,能够提供具有优异的强度和绝缘性的半导体装置用基板2。

[0060] 接着,对实施方式涉及的氮化硅烧结体的制造方法进行说明。实施方式涉及的氮化硅烧结体只要具有上述构成,其制造方法就没有特别限定。这里,对用于高成品率地得到氮化硅烧结体的方法进行说明。

[0061] 实施方式涉及的氮化硅烧结体的制造方法具备成形体的制作工序、脱脂体的制作工序、脱脂体的配置工序、填充粉的配置工序和烧成工序。成形体可通过混合氮化硅粉末和至少锆化合物粉末,对该混合粉末进行成形来制作。脱脂体可通过对成形体进行脱脂来制作。脱脂体及填充粉被配置在烧成室内。在烧成工序中,在配置了填充粉的烧成室内,在低于1650℃的温度下对脱脂体进行烧成。

[0062] 图3是表示烧成室的一个例子的顶视图。图4是表示烧成室的另一个例子的侧视图。图3及图4中,符号3表示烧成室、符号4表示外壁、符号5表示内壁、符号6表示填充粉、符号7表示脱脂体、符号8表示盖部、符号9表示台面部。图3及图4是示意性地表示烧成炉的烧成室内的图。

[0063] 首先,进行制作成形体的工序。在氮化硅粉末中至少混合锆化合物粉末。氮化硅粉末中所含的氮化硅优选为α型。氮化硅的α化率优选为90%以上。氮化硅中所含的氧量优选为2质量%以下,氮化硅的平均粒径优选为3μm以下。α型氮化硅粉末在烧成工序中晶粒生长为β型。通过伴有晶粒生长,能够使α型氮化硅晶粒和β型氮化硅晶粒双方存在。再者,根据需要,也可以添加β型的氮化硅粉末。

[0064] 作为锆化合物粉末,可列举氧化锆粉末或复合Zr氧化物。锆化合物粉末中的氧化锆的比率优选在90质量%以上且100质量%以下的范围内。能够使用单斜晶的氧化锆粉末、正方晶的氧化锆粉末、立方晶的氧化锆粉末中的任1种以上。作为原料粉末优选使用单斜晶的氧化锆粉末。单斜晶在常温下稳定。此外,作为复合Zr氧化物,可列举部分稳定化氧化锆或稳定化氧化锆。优选部分稳定化氧化锆或稳定化氧化锆为正方晶。正方晶的部分稳定化氧化锆或稳定化氧化锆在常温下稳定。因此,能够降低由烧成工序的热的影响所造成的结晶变化的偏差。锆化合物粉末的平均粒径优选为3μm以下。氧化锆成为用于进行低于1650℃

的低温烧成的烧结助剂。此外,锆化合物粉末的添加量以锆氧化物换算计优选在0.1质量%以上且10质量%以下的范围内。如果在此范围内,则容易控制上述的XRD峰。

[0065] 也可以在原料粉末中添加氧化锆以外的烧结助剂。例如,选择选自稀土类元素、铝及镁中的1个以上的元素,使用选自该元素的氧化物、氮化物及氧氮化物中的1种以上作为烧结助剂。氧化物、氮化物及氧氮化物也可以分别是复合氧化物、复合氮化物及复合氧氮化物。作为稀土类元素可列举钇、镧系元素。

[0066] 特别是,优选氧化物作为烧结助剂来添加。氧化铝或氧化镁通过在烧成工序与氧化锆发生反应而形成复合Zr氧化物。可根据镁的固溶量形成稳定化氧化锆或部分稳定化氧化锆。稳定化氧化锆或部分稳定化氧化锆容易成为正方晶。

[0067] 此外,如果氧化锆和氧化铝发生反应,则形成Zr-Al-O系结晶化合物。此外,氧化铝也有时通过与氮化硅发生反应而形成α型SiAlON或β型SiAlON。以单斜晶的状态添加的氧化锆通过与其它烧结助剂发生反应,向正方晶变化而变得稳定。单斜晶的氧化锆的没有与其它烧结助剂反应完的部分也可以原状残存。

[0068] 稀土类元素具有固溶于氧化锆中形成稳定化相的作用。此外,稀土类元素是对提高烧成性有效的烧结助剂。稀土类元素通过与氮化硅、铝及镁发生反应能够形成结晶化合物。例如,可列举出稀土类元素-Al-O系、稀土类元素-Mg-O系、稀土类元素-Al-Mg-O系、稀土类元素-Al-O-N系、稀土类元素-Mg-O-N系、稀土类元素Al-Mg-O-N系、稀土类元素-Si-Al-O系、稀土类元素-Si-Mg-O系、稀土类元素-Si-Al-Mg-O系、稀土类元素-Si-Al-O-N系、稀土类元素-Si-Mg-O-N系、稀土类元素-Si-Al-Mg-O-N系等结晶化合物。这些结晶化合物对于控制$I_{36.7}$或$I_{41.9}$是有效的。

[0069] 选自稀土类元素、铝及镁中的元素的化合物的添加量优选合计在1质量%以上且15质量%以下的范围内。化合物为选自氧化物、氮化物及氧氮化物中的1种以上。此外,作为铝的氧化物或镁的氧化物,除Al_2O_3、MgO以外,也可以使用尖晶石($MgAl_2O_4$)。

[0070] 此外,作为上述以外的烧结助剂,可列举氧化硅。氧化硅具有降低与锆氧化物的共晶温度的效果。因此,具有降低烧成温度的效果。优选氧化硅的添加量在0.1质量%以上且5质量%以下的范围内。氮化硅粉末中所含的杂质氧也可以以氧化硅来添加。

[0071] 将氮化硅粉末和氧化锆粉末(包括复合Zr氧化物)、其它烧结助剂粉末混合。另外,混合粘合剂及溶剂,调制原料粉末浆料。接着,采用原料粉末浆料来制作成形体。在成形体的制作中,能够采用模压、冷等静压(CIP)、刮刀涂装等多种方法。

[0072] 接着,进行通过对所述成形体进行脱脂来制作脱脂体的工序。脱脂工序是除去或降低成形体中的粘合剂及溶剂的工序。优选脱脂工序在400℃以上且600℃以下的温度范围内实施。脱脂工序能够在氮气中、大气中或真空中进行。通过进行脱脂工序而得到脱脂体。

[0073] 接着,进行将所制作的脱脂体配置在烧结室内的工序。在图4所示的例子中,脱脂体7被配置在烧成室内的台面部9上。根据需要,也可以采用烧成容器。此外,脱脂体7彼此也可以层叠,烧成容器也可以层叠。在脱脂体7彼此层叠的情况下,也可以在脱脂体7彼此间配置敷粉或垫板。

[0074] 接着,进行在烧结室内配置填充粉的工序。烧成室3是烧成炉内的房间,是用于烧成脱脂体7的房间。此外,在烧成室3内具有外壁4和内壁5。在外壁4和内壁5的间隙中配置填充粉6。配置脱脂体7的空间与外壁4和内壁5间的空间连接。配置填充粉6的工序也可以在将

脱脂体7配置在烧成室3中后进行,也可以在将脱脂体7配置在烧成室3中之前进行。

[0075] 如图3所示的那样,填充粉6被配置在外壁4与内壁5之间的空间内。该空间在水平方向围住脱脂体7。此外,如图4所示的那样,也可以配置位于脱脂体7上方的盖部8。在配置盖部8时,也在盖部8的内部的空间内配置填充粉6。配置脱脂体7的空间与盖部8的内部的空间连接。当在盖部8中不能配置填充粉6时,也可以在盖部8上配置填充粉6。

[0076] 在图3及图4所示的例子中,在外壁4与内壁5之间配置有填充粉6。当在烧成室3内没有外壁4和内壁5时,也可以在收纳了脱脂体7的烧成容器的周围配置填充粉6。同样,在没有盖部8时,也可以在烧成容器上配置填充粉6。再者,在烧成室3内,不需要通过外壁4、内壁5或烧成容器来形成完全密闭的空间。从脱脂体7出来的气体也可以从外壁4、内壁5或烧成容器来到外侧。因此,在外壁4、内壁5或烧成容器中也可以设置孔隙或用于气体流通的通路。

[0077] 填充粉6优选为选自氮化硅、氧化硅、氧化镁及滑石中的1种以上。氮化硅粉末也可以是α型及β型中的任一种。此外,滑石是用$MgO \cdot SiO_2$表示的复合氧化物。这些填充粉6对于烧成工序中的分压控制是有效的。

[0078] 接着,进行在低于1650℃的温度下烧成脱脂体7的烧成工序。优选烧成温度低于1550℃。这里,所谓“低温烧成”,表示在低于1650℃、进一步低于1550℃的温度下对脱脂体进行烧成。再者,烧成时的压力可以是常压、加压、减压中的任一种。此外,烧成气氛可以是大气中、非氧化性气氛、真空中的任一种。此外,烧成工序中的压力变化优选为0.1MPa以下。通过使用填充粉6,能够将烧成工序的压力变化抑制在0.1MPa以下。

[0079] 如前述那样,氧化锆粉末对于在低于1650℃的温度下进行烧成是有效的烧结助剂。另一方面,氧化锆通过与氮化硅发生反应而容易形成氮化锆。特别是,通过在1600℃附近氧化锆和氮化硅发生反应,而容易形成氮化锆。

[0080] 此外,烧结助剂的氧化镁(MgO)能够在低温下形成液相。在烧成工序中,MgO以Mg的形式挥发。挥发的Mg具有强的还原性。当脱脂体7中所含的Mg挥发时,对ZrO_2产生强的还原作用。其结果是,ZrO_2被还原,形成Zr。Zr通过与氮发生反应而形成ZrN(氮化锆)。氧化锆或氧化镁虽对于低温烧成是有效的烧结助剂,但以往较多地形成使特性降低的ZrN。其结果是,产生$I_{33.9}/I_{27.0}$超过1.0的情况。

[0081] ZrN主要在氮化硅烧结体的表层部中形成。通过将表层部削去几十μm左右,可除去表层部的ZrN。另一方面,削除表层部的工序涉及到制造成本的增加。因此,优选在烧结工序中抑制ZrN的形成。此外,ZrN具有导电性。如果将含有ZrN的氮化硅烧结体用于轴承滚珠,则有成为电蚀原因的可能性。如果使用含有ZrN的氮化硅烧结体作为半导体装置用基板,则成为绝缘不良的原因。再者,稀土氧化物及氧化铝的蒸气压如果与ZrO_2及MgO的蒸气压相比则更低。因此,稀土氧化物及氧化铝是还原性低的烧结助剂。

[0082] 通过使用填充粉6,能够抑制ZrO_2变成ZrN。也就是说,能够抑制ZrO_2被还原。此外,能够抑制MgO被还原。

[0083] 如果使用填充粉6,则烧成室3内的密闭性提高。密闭性的提高关系到抑制烧成室3内的压力变化。此外,通过使用选自氮化硅、氧化硅、氧化镁、滑石中的1种以上作为填充粉6,能够使烧成工序的压力变化在0.1MPa以下。氮化硅、氧化硅、氧化镁及滑石的蒸气压与氧化锆的蒸气压为同等以上。由于与氧化锆相比填充粉6先被还原,因此脱脂体7中的氧化锆

难以被氮化。

[0084] 例如,在作为填充粉6使用氮化硅粉末或氧化硅粉末时,从填充粉6中排出SiO(一氧化硅)气体。由于烧成室3内的空间被充满从填充粉6中排出的SiO气体,所以脱脂体7中的氧化锆变得难被氮化。在作为填充粉6使用氧化镁或滑石时,烧成时从填充粉6中排出镁。烧成室3内的空间中的镁的压力增加。由此,可抑制来自脱脂体7的镁的挥发,能够抑制因来自脱脂体7的Mg的挥发而使ZrO_2还原。其结果是,能够控制氧化锆及氮化锆的XRD峰。此外,能够抑制作为烧结助剂添加的MgO的还原。再者,由本申请发明者进行的实验确认:烧成室3内的空间中所存在的Mg难以对脱脂体7中所含的ZrO_2带来还原作用。也就是说,确认:即使在烧成室3内的空间中的Mg的分压高时,通过抑制来自脱脂体7的Mg的挥发,也能够有效地抑制ZrO_2的还原反应。

[0085] 此外,如果为了提高批量生产性而一次烧成大量的脱脂体7,则从大量的脱脂体7在相同的时刻产生气体。其结果是,烧成工序的压力变化增大。通过从填充粉6中排出气体、并抑制来自脱脂体7的气体的产生量,能够将烧成工序的压力变化控制在0.1MPa以下。

[0086] 烧成温度优选低于1650℃,更优选低于1550℃。如前述那样,作为原料粉末使用α型氮化硅粉末。α型氮化硅粉末通过烧成工序晶粒生长成β型氮化硅晶粒。通过将烧成温度降低至低于1650℃,能够抑制向β型氮化硅晶粒的晶粒生长。由此,能够控制α型氮化硅晶粒和β型氮化硅晶粒的比率。其结果是,能够控制$I_{35.3}/I_{27.0}$。此外,β型氮化硅晶粒的晶粒生长的控制还关系到锆氧化物粒子的分布控制。此外,能够使氮化硅烧结体中的空隙的最大径在1μm以下。

[0087] 例如,采用相同的烧成炉(间歇式电炉),在1650℃实施烧成工序时,与在1800℃实施烧成工序时相比,可削减大约15%的电力。此外,如果是低温烧成,则还可在常压下进行烧成。由于不需要压力控制,因此可降低成本。此外,还能够延长烧成炉内的给定器、隔热材料等的寿命。可进行低温烧成的氮化硅烧结体对于削减电力及降低成本是有效的。

[0088] 根据以上说明的制造方法,能够得到相对密度为98%以上的氮化硅烧结体。相对密度可通过阿基米德法来求出。即使是低于1650℃的低温烧成,也能够使相对密度在98%以上。此外,能够得到三点弯曲强度为600MPa以上的氮化硅烧结体。能够得到绝缘强度为13kV/mm以上的氮化硅烧结体。再者,烧成温度的下限没有特别的限定,但优选为1200℃以上。若低于1200℃,则有氮化硅烧结体的致密化不足、不能使空隙的最大径在1μm以下的可能性。因此,烧成温度优选在1200℃以上且低于1650℃的范围内,更优选为1300℃以上且低于1550℃。

[0089] 根据需要,也可以对所得到的氮化硅烧结体实施追加的热处理。作为追加的热处理,可列举出热等静压(HIP)、翘曲修正工序等。如果实施HIP处理,则能够得到相对密度为99%以上的氮化硅烧结体。此外,通过HIP处理,能够将氮化硅烧结体的三点弯曲强度提高至900MPa以上。再者,追加的热处理工序的热处理温度是任意的。追加的热处理工序的处理温度优选低于1650℃,但也可以在1650℃以上进行。

[0090] (实施例)

[0091] (实施例1~14、比较例1~4)

[0092] 作为原料粉末准备α型氮化硅粉末。α型氮化硅粉末的平均粒径为3μm以下、杂质氧量为1.3质量%、α化率为90%以上。作为烧结助剂粉末,准备氧化锆粉末(包括复合Zr氧化

物)、氧化钇粉末、氧化铝粉末、氧化镁粉末、尖晶石粉末、二氧化硅粉末。烧结助剂粉末的平均粒径为3μm以下。按表1的混合比率混合氮化硅粉末和烧结助剂粉末。混合比率是将氮化硅粉末和烧结助剂粉末的合计设定为100质量%时的比率。再者,关于表1中记载的氧化锆粉末(包括复合Zr氧化物)的晶体结构,“单斜晶”表示使用单斜晶的氧化锆粉末。“正方晶”表示使用正方晶的钇稳定化氧化锆粉末。

[0093] 烧结助剂的尖晶石粉末为$MgAl_2O_4$。

[0094] 表1

	氮化硅粉末	氧化锆粉末(复合Zr氧化物)		氧化钇粉末	氧化铝粉末	氧化镁粉末	尖晶石粉末	氧化硅粉末
	质量%	质量%	晶体结构	质量%	质量%	质量%	质量%	质量%
实施例1	84	4	单斜晶	—	6	6	—	—
实施例2	90	4	单斜晶	—	—	—	6	—
实施例3	90	4	正方晶	—	—	—	6	—
实施例4	90	4	单斜晶	—	—	—	6	—
实施例5	84	4	单斜晶	—	6	6	—	—
实施例6	84	4	单斜晶	—	6	6	—	—
实施例7	85	9	单斜晶	—	3	3	—	—
实施例8	88	6	单斜晶	3	—	3	—	—
实施例9	90	4	单斜晶	—	—	—	6	—
实施例10	88	4	单斜晶	—	—	—	6	2
实施例11	88	6	正方晶	3	—	3	—	—
实施例12	90	4	正方晶	—	—	—	6	—
实施例13	90	4	正方晶	—	—	—	6	—
实施例14	85	9	正方晶	—	3	3	—	—
比较例1	94	—	—	—	—	—	6	—
比较例2	74	20	单斜晶	—	—	—	6	—
比较例3	90	4	正方晶	—	—	—	6	—
比较例4	90	4	单斜晶	—	—	—	6	—

[0095] 在实施例中,按规定量配合氮化硅粉末、氧化锆粉末、氧化钇粉末、氧化铝粉末、氧化镁粉末、尖晶石粉末或二氧化硅粉末中的至少任一种。在比较例1中,没有添加氧化锆。在

比较例2中,大量地添加了氧化锆粉末。在比较例3中,如后述那样,没有使用填充粉进行烧成。在比较例4中,如后述那样,在1800℃进行烧成。

[0096] 混合各原料粉末,并添加粘合剂、溶剂,通过球磨机制作原料粉末浆料。只有实施例9采用行星式磨机按400rpm、1小时的条件制作。在将浆料干燥后粉末化,采用模压制作成形体。对成形体按400℃以上且600℃以下的范围实施脱脂工序。

[0097] 接着,将脱脂体配置在烧成室中。在实施例1～14、比较例1～2及比较例4中,在烧成室内的外壁与内壁之间配置填充粉。另外,在烧成室的盖部上配置填充粉。另一方面,在比较例3中,没有配置填充粉。分别按表2所示的条件进行烧成工序。

[0098] 表2

[0099]

	填充粉	烧成温度（℃）	烧成时间（H）	压力变化≤0.1MPa?
实施例 1	氮化硅+氧化镁	1600	8	是
实施例 2	氮化硅+氧化镁	1600	10	是
实施例 3	氮化硅+氧化镁	1600	9	是
实施例 4	氧化镁	1540	10	是
实施例 5	二氧化硅	1540	8	是
实施例 6	滑石	1540	8	是
实施例 7	氮化硅+氧化镁	1600	8	是
实施例 8	氮化硅+氧化镁	1600	10	是
实施例 9	氮化硅+氧化镁	1600	8	是
实施例 10	氮化硅+氧化镁	1600	10	是
实施例 11	氮化硅+氧化镁	1600	10	是
实施例 12	氮化硅+氧化镁	1500	12	是
实施例 13	二氧化硅	1600	10	是
实施例 14	氮化硅+氧化镁	1600	10	是
比较例 1	氮化硅+氧化镁	1600	10	是
比较例 2	氮化硅+氧化镁	1600	10	是
比较例 3	-	1600	10	否
比较例 4	氮化硅+氧化镁	1800	10	否

[0100] 通过以上的工序,制作了氮化硅烧结体。在实施例1～14及比较例3～4中,锆含量以氧化物换算计在0.1质量%以上且10质量%以下的范围内。在比较例1中,氮化硅烧结体不含锆。在比较例2中,氮化硅烧结体中的锆含量以氧化物换算计超过10质量%。在比较例3中,由于没有使用填充粉,所以烧成工序中的压力变化超过0.1MPa。在比较例4中,由于烧成温度高,所以即使使用填充粉烧成工序中的压力变化也超过0.1MPa。

[0101] 接着,对各氮化硅烧结体的任意的截面进行XRD分析。XRD分析的条件及方法如前所述。在XRD分析中所观测的峰强度的关系示于表3中。

[0102] 表3

[0103]

	XRD峰强度比					
	$I_{35.3}/I_{27.0}$	$I_{33.9}/I_{27.0}$	$I_{28.2}/I_{27.0}$	$I_{30.1}/I_{27.0}$	$I_{36.7}/I_{27.0}$	$I_{41.9}/I_{27.0}$
实施例1	0.05	0.03	0.04	0.02	0.03	0.01
实施例2	0.03	0.03	0.04	0.02	0.02	0.01
实施例3	0.02	0.03	0.02	0.02	0.05	0.01
实施例4	0.32	0.02	0.03	0.11	0.02	0.01
实施例5	0.33	0.05	0.05	0.15	0.02	0.01
实施例6	0.27	0.02	0.04	0.11	0.02	0.01
实施例7	0.03	0.04	0.08	0.15	0.02	0.01
实施例8	0.02	0.02	0.02	0.05	0.01	0.01
实施例9	0.03	0	0.04	0.02	0	0
实施例10	0.02	0.02	0.02	0.04	0.01	0.02
实施例11	0.01	0.02	0.01	0.05	0	0.02
实施例12	0.28	0	0.01	0.10	0.01	0
实施例13	0.02	0.75	0	0.02	0.02	0.01
实施例14	0.05	0.05	0	0.25	0.02	0.01
比较例1	0.50	—	—	—	0.10	0.10
比较例2	0.32	3.8	0.11	0.14	0.02	0.01
比较例3	0.12	1.54	0.02	0.02	0.02	0.03
比较例4	<0.01	1.82	0.02	0.02	0.01	0.01

[0104] 由表3得知,关于实施例的氮化硅烧结体,$I_{35.3}/I_{27.0}$及$I_{33.9}/I_{27.0}$在规定的范围内。此外,在实施例的氮化硅烧结体中,锆以锆氧化物的形式存在。再者,所谓峰比为0,表示分子的峰强度为检测界限以下。

[0105] 与此相对,在比较例2中,$I_{33.9}/I_{27.0}$超过1.0。在比较例2中,由于氧化锆粉末的添加量多,因此较多地形成ZrN。在比较例3中,由于没有使用填充粉,因此较多地形成ZrN。在比较例4中,由于烧成温度高,因此氮化硅和氧化锆形成于烧结体内部,在烧结体表面较多地形成氮化锆。

[0106] 接着,通过SEM摄影氮化硅烧结体的任意的截面。采用所得到的SEM照片,测定了锆氧化物粒子的平均粒径及合计面积。此外,测定了空隙的最大径。详细的条件如前所述。确认了锆氧化物粒子的合计面积在任意的100μm×100μm的测定区域中是否在0.01%以上且

15％以下的范围内。此外,测定了氮化硅烧结体的相对密度。相对密度用阿基米德法进行了测定。将其结果示于表4中。

[0107] 表4

[0108]

	锆氧化物		空隙的最大径（μm）	相对密度（％）
	平均粒径（μm）	0.01≤合计面积≤15%?		
实施例 1	0.7	是	0.4	98
实施例 2	0.5	是	0.3	99
实施例 3	0.5	是	0.2	99
实施例 4	0.6	是	0.7	98
实施例 5	0.7	是	0.9	98
实施例 6	0.8	是	0.5	98
实施例 7	0.6	是	0.9	98
实施例 8	0.5	是	0.3	99
实施例 9	0.5	是	0.3	99
实施例 10	0.7	是	0.3	99
实施例 11	0.6	是	0.3	99
实施例 12	0.5	是	0.4	96
实施例 13	0.5	是	0.5	99
实施例 14	0.6	是	0.3	99
比较例 1	-	-	4.8	73
比较例 2	3.8	否	2.5	85
比较例 3	1.0	是	0.7	96
比较例 4	1.5	是	0.3	99

[0109] 在实施例的氮化硅烧结体中,锆氧化物粒子的平均粒径及合计面积在规定的范围内。此外,空隙的最大径也为3μm以下。相对密度也为96％以上,烧结体被充分致密化。

[0110] 另一方面,在比较例1中,由于没有添加氧化锆,因此空隙大,相对密度低。在比较例2中,由于氧化锆的添加量多,因此空隙大、相对密度低。在比较例3中,由于没有使用填充粉,因此较多地形成氮化锆,如后述那样绝缘性低。在比较例4中,由于烧成温度高,因此较多地形成氮化锆。换句话说,得知实施例的组成是不适合高温烧成的组成。

[0111] 接着,测定了各氮化硅烧结体的三点弯曲强度及绝缘强度。测定条件如前所述。关于绝缘强度,测定了是否为14kV/mm以上。将其结果示于表5中。

[0112] 表5

[0113]

	三点弯曲强度（MPa）	绝缘强度≥14kV/mm?
实施例 1	700	是
实施例 2	720	是
实施例 3	740	是
实施例 4	520	是
实施例 5	580	是
实施例 6	600	是
实施例 7	630	是
实施例 8	590	是
实施例 9	650	是
实施例 10	710	是
实施例 11	700	是
实施例 12	650	是
实施例 13	680	是
实施例 14	550	是
比较例 1	300	否
比较例 2	450	否
比较例 3	680	否
比较例 4	920	否

[0114] 由表5得知,实施例的氮化硅烧结体具有优异的三点弯曲强度及绝缘强度。即使是低于1650℃的低温烧成,也可得到优异的特性。在比较例中,氮化硅烧结体没有被致密化,因而强度及绝缘性低。

[0115] 接着,对实施例1～3的氮化硅烧结体实施HIP处理。测定了HIP处理后的相对密度及三点弯曲强度。将其结果示于表6中。

[0116] 表6

[0117]

	氮化硅烧结体	三点弯曲强度（MPa）	相对密度（%）
实施例 1B	实施例 1	940	＞99
实施例 2B	实施例 2	1010	＞99
实施例 3B	实施例 3	1100	＞99

[0118] 由表6得知,通过进行HIP处理而致密化进展,使氮化硅烧结体的强度提高。

[0119] 此外,根据实施例,能够在低于1650℃的低温下进行烧成工序,因此能够降低消耗能量。

[0120] 本发明的实施方式包含以下的特征。

[0121] (特征1)

[0122] 一种氮化硅烧结体,其是以氧化物换算计含有0.1质量%以上且10质量%以下的锆的氮化硅烧结体,其中,

[0123] 在对任意的截面进行XRD分析(2θ)时,在将基于α型氮化硅晶粒在35.3°±0.2°下检测到的最强峰强度设定为$I_{35.3}$、将基于β型氮化硅晶粒在27.0°±0.2°下检测到的最强峰

设定为$I_{27.0}$、将基于氮化锆在33.9°±0.2°下检测到的最强峰设定为$I_{33.9}$的情况下,满足下式:

[0124] $0.01 \leqslant I_{35.3}/I_{27.0} \leqslant 0.5$、及

[0125] $0 \leqslant I_{33.9}/I_{27.0} \leqslant 1.0$。

[0126] (特征2)

[0127] 根据特征1所述的氮化硅烧结体,其中,在所述XRD分析(2θ)中,在将基于锆氧化物在30.1°±0.2°下检测到的最强峰设定为$I_{30.1}$的情况下,满足下式:

[0128] $0.02 \leqslant I_{30.1}/I_{27.0} \leqslant 0.30$。

[0129] (特征3)

[0130] 根据特征2所述的氮化硅烧结体,其中,在所述XRD分析(2θ)中,在将基于锆氧化物在28.2°±0.2°下检测到的最强峰设定为$I_{28.2}$的情况下,满足下式:

[0131] $0.01 \leqslant I_{28.2}/I_{27.0} \leqslant 0.30$。

[0132] (特征4)

[0133] 根据特征1~3中任一项所述的氮化硅烧结体,其中,在所述XRD分析(2θ)中,在将在36.7°±0.2°下检测到的最强峰设定为$I_{36.7}$、将在41.9°±0.2°下检测到的最强峰设定为$I_{41.9}$的情况下,满足下式:

[0134] $0 \leqslant I_{36.7}/I_{27.0} \leqslant 0.50$、或

[0135] $0 \leqslant I_{41.9}/I_{27.0} \leqslant 0.50$。

[0136] (特征5)

[0137] 根据特征1~4中任一项所述的氮化硅烧结体,其中,

[0138] 含有所述锆的氧化物粒子,

[0139] 所述氧化物粒子的平均粒径为0.05μm以上且2μm以下,

[0140] 在任意的截面的100μm×100μm的测定区域中,所述氧化物粒子的合计面积在0.01%以上且15%以下的范围内。

[0141] (特征6)

[0142] 根据特征1~5中任一项所述的氮化硅烧结体,其中,在任意的截面的100μm×100μm的测定区域中,空隙的最大径为3μm以下。

[0143] (特征7)

[0144] 一种耐磨损性部件,其使用了特征1~6中任一项所述的氮化硅烧结体。

[0145] (特征8)

[0146] 一种半导体装置用基板,其使用了特征1~6中任一项所述的氮化硅烧结体。

[0147] (特征9)

[0148] 一种氮化硅烧结体的制造方法,其中,具备下述工序:

[0149] 通过混合氮化硅粉末和至少锆化合物粉末并进行成形而制作成形体的工序;

[0150] 通过对所述成形体进行脱脂而制作脱脂体的工序;

[0151] 将所述脱脂体配置在烧成室中的工序;

[0152] 在所述烧成室内配置填充粉的工序;和

[0153] 在配置了所述填充粉的所述烧成室内,在低于1650℃的温度下对所述脱脂体进行烧成的烧成工序。

[0154] (特征10)

[0155] 根据特征9所述的氮化硅烧结体的制造方法,其中,所述烧成工序中的烧成温度低于1550℃。

[0156] (特征11)

[0157] 根据特征0所述的氮化硅烧结体的制造方法,其中,所述烧成工序中的压力变化为0.1MPa以下。

[0158] (特征12)

[0159] 根据特征9～11所述的氮化硅烧结体的制造方法,其中,所述填充粉为选自氮化硅、氧化硅、氧化镁及滑石中的1种以上。

[0160] 以上,对本发明的几个实施方式进行了例示,但这些实施方式是作为例子而提示出的,其意图并非限定发明的范围。这些新颖的实施方式能够以其它各种方式实施,在不脱离发明的主旨的范围内,可以进行各种省略、置换、变更等。这些实施方式和其变形例包含于发明的范围、主旨中,同时包含于权利要求书中记载的发明和其均等的范围内。此外,上述的各实施方式还可通过相互组合来实施。

[0161] 符号说明

[0162] 1—轴承滚珠

[0163] 2—半导体装置用基板

[0164] 3—烧成室

[0165] 4—外壁

[0166] 5—内壁

[0167] 6—填充粉

[0168] 7—脱脂体

[0169] 8—盖部

[0170] 9—台面部

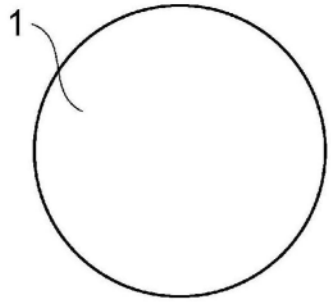


图1

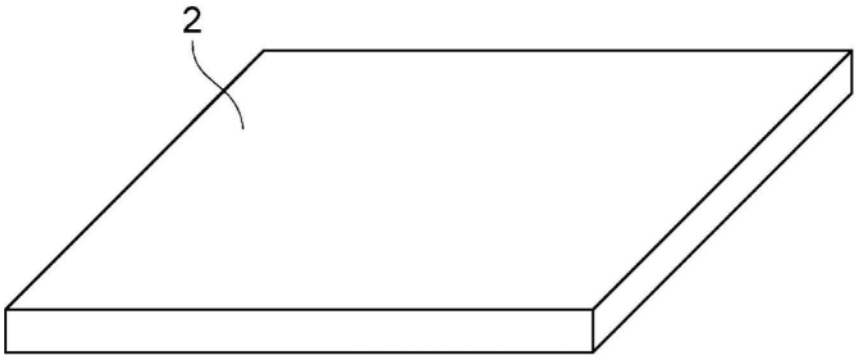


图2

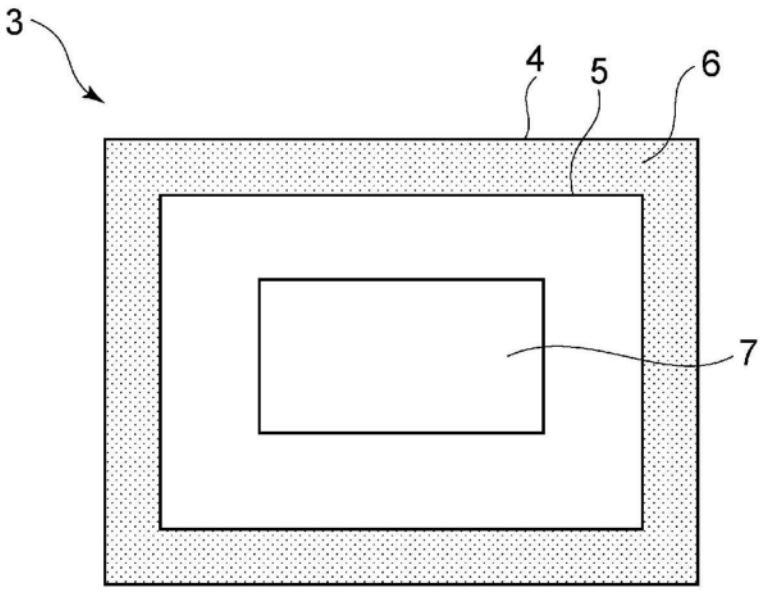


图3

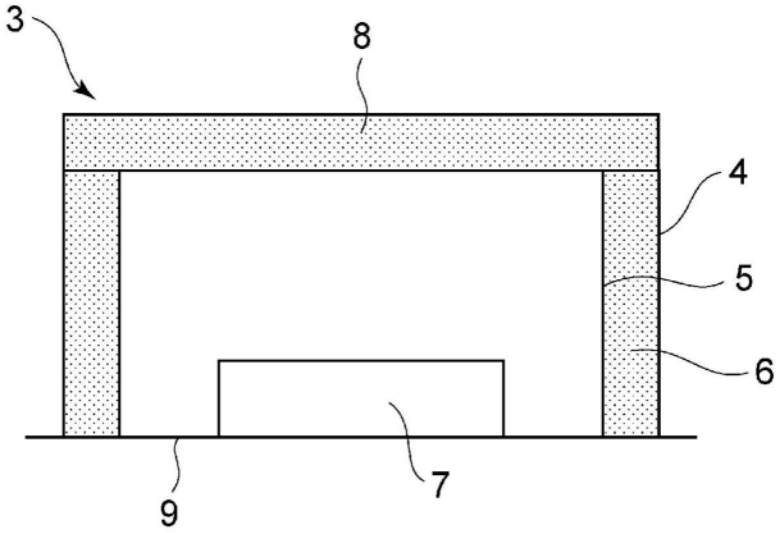


图4

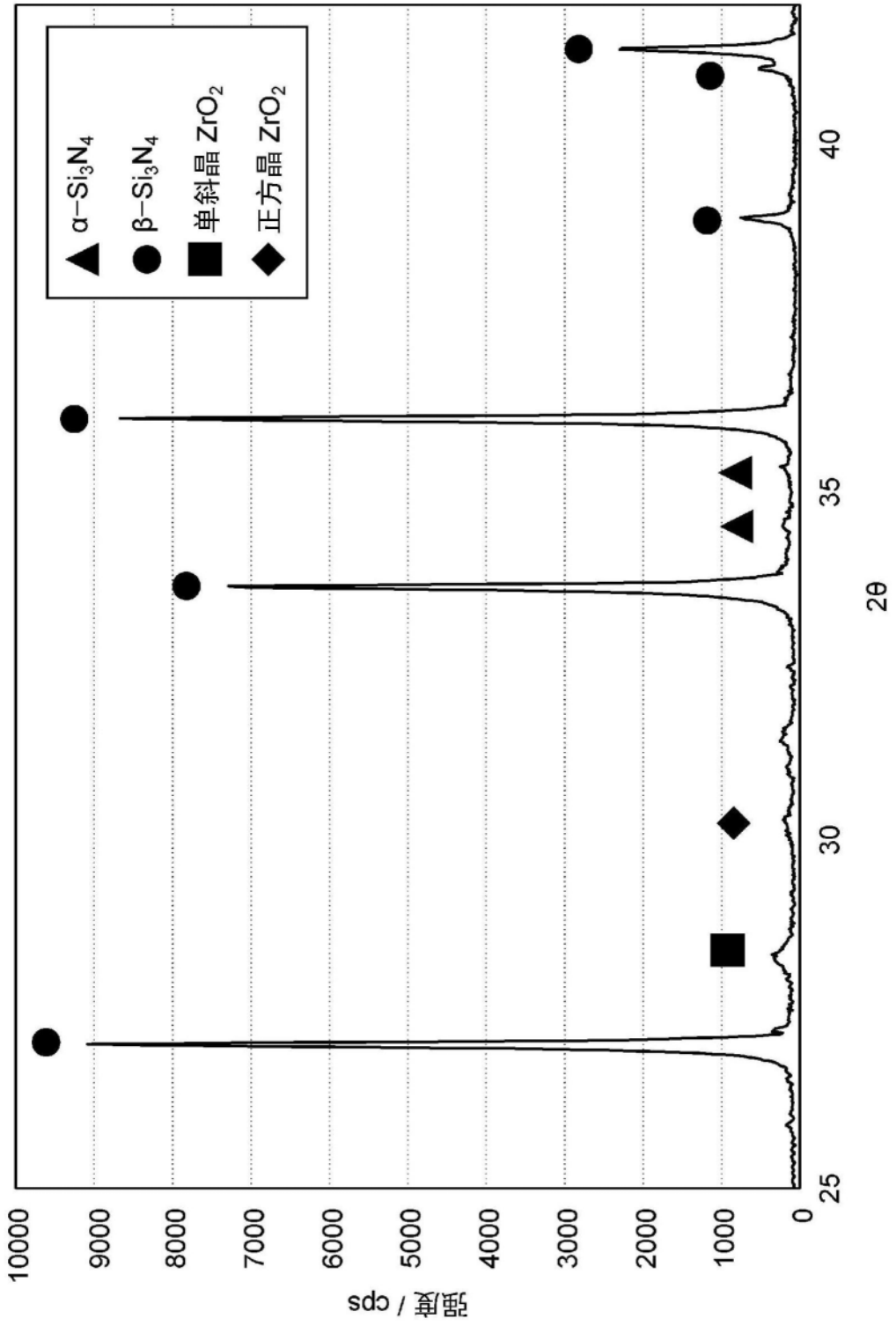

α−Si3N4
β−Si3N4
单斜晶 ZrO2
正方晶 ZrO2
强度 / cps
10000
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
25
30
35
40
2θ

图5