

溶融ケイ素から育成した  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  単結晶の精製

山本吉信・広崎尚登・石川伊千郎\*・叶 際平\*・松尾一雄\*\*・古谷健司\*\*・宗像文男\*\*・秋宗淑雄\*\*\*

科学技術庁無機材質研究所, 305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

\*(株)日産アーク研究部, 237-8593 神奈川県横須賀市夏島町 1

\*\*日産自動車(株)材料研究所, 237-8593 神奈川県横須賀市夏島町 1

\*\*\*通商産業省工業技術院産業技術融合領域研究所, 305-8562 茨城県つくば市東 1-1-74

Refinement of  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  Single Crystal Grown from Silicon MeltYoshinobu YAMAMOTO, Naoto HIROSAKI, Ichiro ISHIKAWA,\* Jiping YE,\* Kazuo MATSUO,\*\*  
Kenji FURUYA,\*\* Fumio MUNAKATA\*\* and Yoshio AKIMUNE\*\*\*

National Institute for Research in Inorganic Materials, 1-1, Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0044

\*Research Department, Nissan ARC, Ltd., 1, Natsushima-cho, Yokosuka-shi, Kanagawa 237-8593

\*\*Materials Research Laboratory, Nissan Motor Co., Ltd., 1, Natsushima-cho, Yokosuka-shi, Kanagawa 237-8593

\*\*\*National Institute for Advanced Interdisciplinary Research, 1-1-4, Higashi, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8562

Silicon powder in a reaction-sintered silicon nitride crucible was heated at 1600 °C in a nitrogen atmosphere. Clustered  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  single crystals were obtained in residual silicon metal after cooling. The silicon residuals were dissolved by chemical purification using a mixture of aqueous HF and  $\text{HNO}_3$ , and subsequently treated with  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Scanning electron microscopy observation showed that large  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  crystals without Si residuals could be successfully separated by this process.

[Received November 25, 1999; Accepted February 16, 2000]

**Key-words:** Silicon nitride, Single crystal, Purification, Morphology

## 1. 緒 言

窒化ケイ素質焼結体を高温の機械部品に使用する場合、機械特性に加えて熱伝導率も重要な物性である。例えば、断熱エンジン用の材料としては低い熱伝導率が要求され、耐熱衝撃性が要求される部位には高い熱伝導率が求められる。著者らの一部は、原料中の粒度分布を利用して相対的に大きな粒子の成長速度を上げることにより自己複合化組織を発現させる手法を用いて、窒化ケイ素の熱伝導率が向上することを示した<sup>1),2)</sup>。更に大粒径の  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子や単結晶を粒成長の種として添加することにより粒成長を促進して粗大粒子が発達し、熱伝導率が向上することが報告されている<sup>3)~7)</sup>。従来窒化ケイ素の熱伝導率としては30~70 W/(m·K)の値が報告されていたが、著者らはこれらの手法を用いることにより、162 W/(m·K)まで熱伝導率を向上させることに成功した<sup>7)</sup>。このような目的に用いる種結晶は、固溶元素や構造欠陥があると熱伝導率低下の原因となるため、高純度で欠陥が少ない単結晶が求められている<sup>7)~9)</sup>。

$\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ の単結晶の製造方法として、ケイ素を融点以上の温度に加熱して窒素ガスと反応させる方法<sup>10)</sup>及び窒化ケイ素粉末を酸化物液相中で加熱する方法<sup>11),12)</sup>が報告されている。特に前者は、比較的大きな単結晶が得られる特徴を持つため、著者らはこの方法により高熱伝導窒化ケイ素の種結晶に適した  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  単結晶を得ることを目的として研究を進めてきた<sup>13)~15)</sup>。更に、純粋な  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  単結晶だけでなく、反応中の微量元素の量を制御することにより  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  単結晶の色相が変化することを見いだした<sup>14)</sup>。これらの溶融ケイ素を用いた合成手法においては、 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  単結晶は溶融ケイ素中で生成して粒成長するが、冷却後は  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  単結晶とケイ素の混合物として得られる。したがって、次の工程として  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  単結晶とケイ素を分離することが必要である。本報告では、このような  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  単結晶とケイ素の混合物から高純度な  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  を効率よく分離精製する手法を検討した。

## 2. 実験方法

図1に反応容器の模式図を示す。高純度化学製の5Nグレードのケイ素粉末を直径30 mm、高さ50 mmの反応焼結窒化ケイ素(RBSN)製のるつぼに入れ、これを窒化ホウ素(BN)製の中に入れた二重構造の反応容器を用いた。この反応容器をアルミナ製の管状炉中に設置し、ロータリーポンプで真空引きの後にアルゴンガスを充填し、1450 °C(ケイ素の融点より高い温度)で1 h保持してケイ素を溶融させた。その後1600 °Cまで昇温した時点で毎分4 mlの流量で窒素ガスを炉内に導入し、7~15 h温度を保持した。その後、毎時46 °Cで温度を下げた。この操作により  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  とケイ素の混合物が得られた<sup>13)</sup>。

得られた  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  とケイ素の混合物から  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  単結晶だけを精製分離する方法を図2に示す。まず目視によりケイ素の多いところと少ないところで選別を行った。フッ酸(和光純薬工

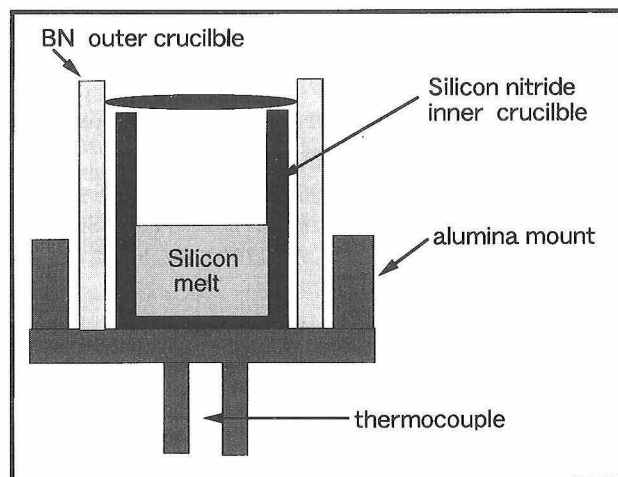


Fig. 1. Schematic illustrations of the crucible structure.

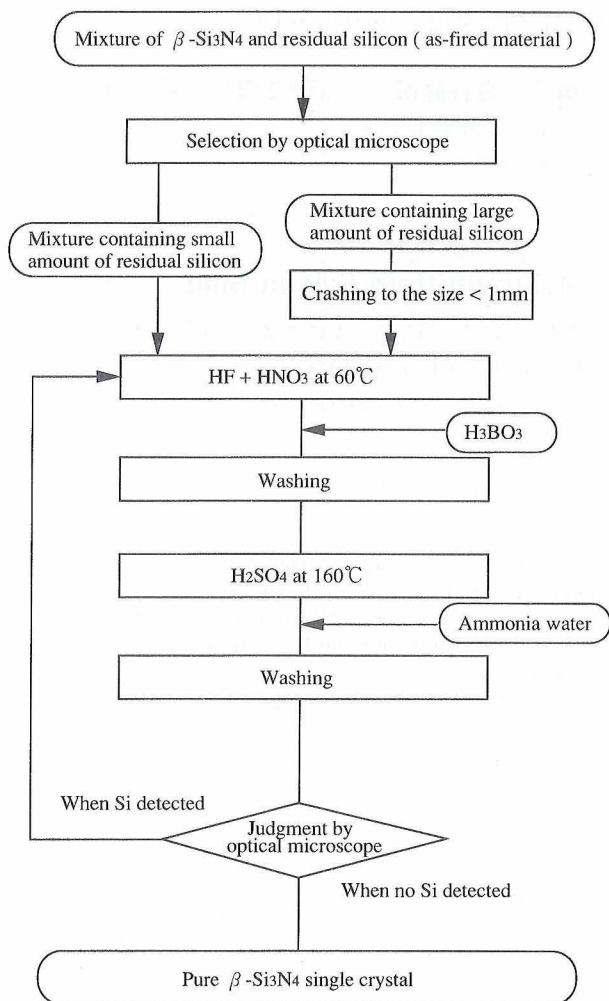


Fig. 2. Flowchart of purification of  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  and residual silicon mixture.

業製，試薬特級48％）と硝酸（和光純薬工業製，16N）を1：1に混合して混酸を作製し，混合物約0.1 gを混酸60 ml中に入れて，60℃で3 h加熱した．室温に冷却して水洗の後，ホウ酸水（和光純薬工業製，試薬特級）を添加して60℃に加熱した．次に，室温に冷却して水洗の後，硫酸（和光純薬工業製，36N）を加えて160℃で2 h加熱した．更に，室温に冷却して水洗の後，アンモニア水（和光純薬工業製，試薬特級25％）を加えて160℃で1 h加熱した．これを水洗の後，温度150℃で2 h乾燥して精製処理を終了し，光学顕微鏡にて残留ケイ素の有無を確認した．

### 3. 結果と考察

熔融ケイ素と窒素ガスを反応させる方法により得られた生成物を光学顕微鏡により観察した結果， $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ はRBSNのつぼの表面から針状に成長したものと原料であるケイ素の上面に直径約22 mmの大きさの半円形のドーム状を形成して成長したものの二種類が観察された（図3）．またドーム状を形成していた結晶には若干のケイ素が結晶中に残存していることも確認された．

精製処理は，まずフッ酸と硝酸の混酸を用いて60℃で加熱する処理を施した．予備実験の結果，フッ酸及び硝酸の単独ではケイ素の溶解速度が小さいが，混酸とすることによって効率よくケイ素が溶解することが分かった．また，種々の他の酸も

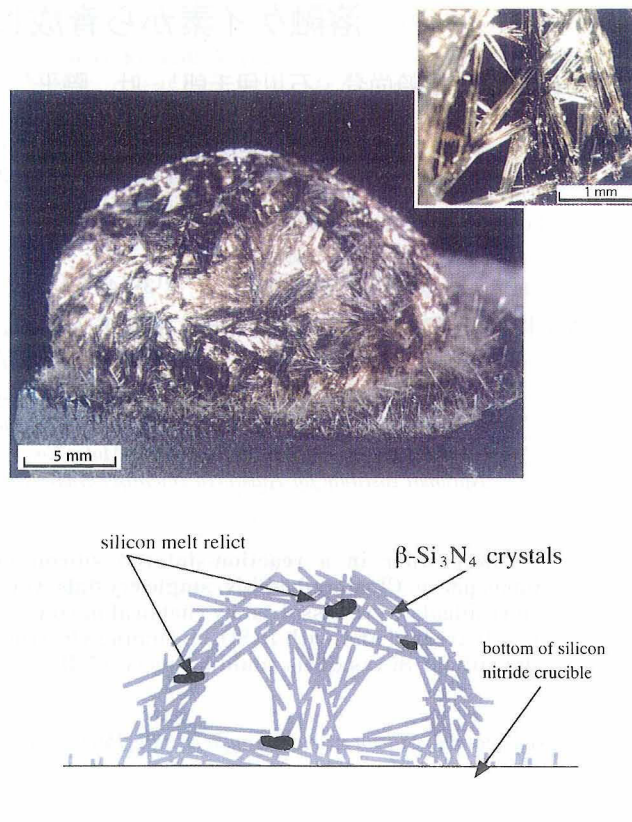


Fig. 3. Optical micrographs of as-fired mixture of  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  and residual silicon.

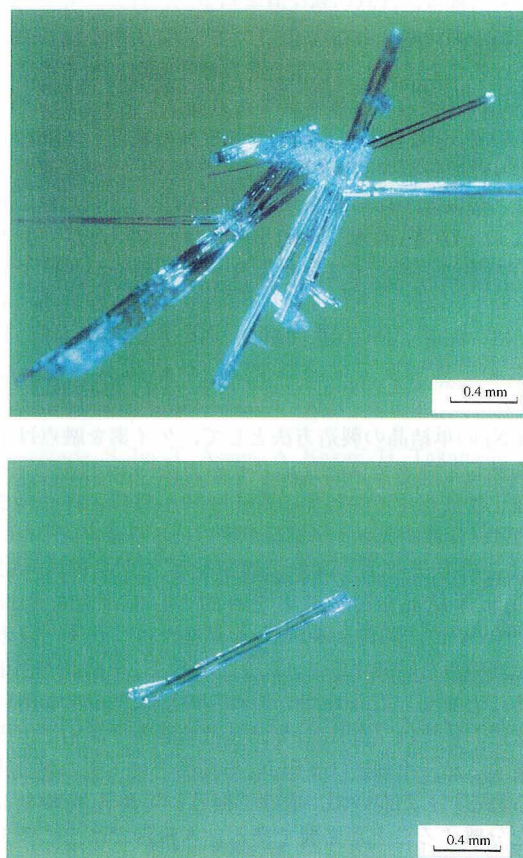


Fig. 4. Optical micrographs of  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  after purification.



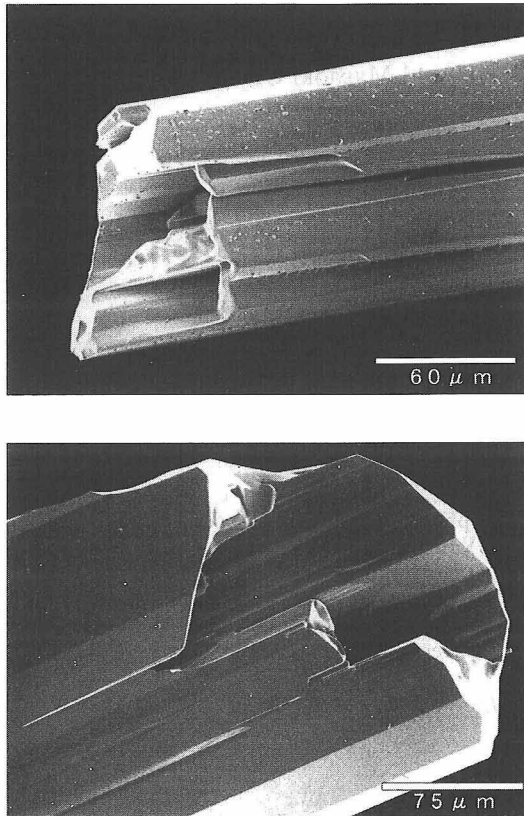


Fig. 5. Scanning electron micrographs of  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  after purification.

検討したが、この酸が最も溶解効率が良かった。処理温度は、低すぎると溶解速度が小さく、高すぎると酸の一部が蒸発することから、この温度を選んだ。この条件では、窒化ケイ素の一部も溶解するが、金属ケイ素の溶解速度の方が大きいので、残留ケイ素を除去することが可能である。次の工程では、ホウ酸水を添加して加熱する処理を施し、窒化ケイ素表面に付着しているフッ素をホウフッ化物に変えることにより除去した。次の工程では、硫酸を加えて加熱する処理を施し、原料中及びるつばから混入した金属不純物を溶解除去した。この処理を行わないと、イットリウムやアルミニウム等の金属不純物が窒化ケイ素単結晶表面に残留することが確認された。最後の工程では、アンモニア水を加えて加熱処理し、残留する酸を中和して除去した。以上の酸又はアルカリによる処理を行った後に、光学顕微鏡で試料を観察すると、初期の残留ケイ素分が多い試料では、ケイ素の低減は確認されたが完全には除去できなかった。この場合、顕微鏡で残留ケイ素が観察されなくなるまで上記の工程を数回繰り返した。

精製処理を終えた窒化ケイ素結晶の光学顕微鏡写真を図4に示す。この観察において試料の横から青色光を照射しながら撮影したため単結晶が青色に観察されるが、単結晶の本来の色は無色である。精製分離された $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶は、複数の針状結晶

が接続したものと、単体のものの2種類が観察された。取り出された結晶をX線回折及び透過型電子顕微鏡(TEM)による電子線回折を用いて結晶相を調べたところ、すべて $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ であり結晶中に $\alpha$ 相は存在しないことが確認された<sup>13)</sup>。また、針状結晶の長軸は $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ の(0001)方向であった。分離精製後の精製確認のため $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 単結晶を走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察した。図5に示すように、精製前では表面に小さなケイ素が多く付着していたが精製後ではケイ素は完全に除去されており、本精製処理により、窒化ケイ素単結晶と残留ケイ素の混合物から、ケイ素が除去されたことを示している。

#### 4. 結 論

熔融ケイ素を窒素中で加熱することにより合成した窒化ケイ素とケイ素の混合物に以下の工程の高純度化処理を施し、 $\beta$ 型窒化ケイ素単結晶を取り出した。

- (1) フッ酸と硝酸の混酸中で60℃に加熱。
- (2) ホウ酸水を加えて60℃に加熱。
- (3) 硫酸を加えて160℃に加熱。
- (4) アンモニア水を加えて160℃に加熱。

以上の工程により、残留ケイ素を含まない大きな $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 単結晶が得られた。

#### 文 献

- 1) N. Hirosaki, Y. Okamoto, M. Ando, F. Munakata and Y. Akimune, *J. Ceram. Soc. Japan*, 104, 49-53 (1996).
- 2) N. Hirosaki, Y. Okamoto, M. Ando, F. Munakata and Y. Akimune, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 2878-82 (1996).
- 3) K. Hirao, K. Watari, M. E. Brito, M. Toriyama and S. Kanzaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 2485-88 (1996).
- 4) N. Hirosaki, M. Ando, Y. Okamoto, F. Munakata, Y. Akimune, K. Hirao, K. Watari, M. E. Brito, M. Toriyama and S. Kanzaki, *J. Ceram. Soc. Japan*, 104, 1171-73 (1996).
- 5) Y. Okamoto, N. Hirosaki, M. Ando, F. Munakata and Y. Akimune, *J. Ceram. Soc. Japan*, 105, 631-33 (1997).
- 6) N. Hirosaki, Y. Okamoto, F. Munakata and Y. Akimune, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, 2183-87 (1999).
- 7) Y. Akimune, F. Munakata, K. Matsuo, N. Hirosaki, Y. Okamoto and K. Misono, *J. Ceram. Soc. Japan*, 107, 339-42 (1999).
- 8) F. Munakata, C. Sato, N. Hirosaki, M. Tanimura, Y. Akimune, Y. Okamoto and Y. Inoue, *J. Ceram. Soc. Japan*, 105, 858-61 (1997).
- 9) F. Munakata, C. Sato, N. Hirosaki, M. Tanimura, Y. Akimune and Y. Inoue, *J. Ceram. Soc. Japan*, 106, 441-43 (1998).
- 10) Y. Inomata and T. Yamane, *J. Cryst. Growth*, 21, 317-18 (1974).
- 11) K. Hirao, A. Tsuge, M. E. Brito and S. Kanzaki, *J. Ceram. Soc. Japan*, 101, 1078-80 (1993).
- 12) P. D. Ramesh, R. Oberacker and M. Hoffmann, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 1608-10 (1999).
- 13) K. Furuya, K. Matsuo, F. Munakata and Y. Akimune, *J. Mater. Res.*, 14, 1690-91 (1999).
- 14) F. Munakata, K. Matsuo, K. Furuya, Y. Akimune, J. Ye and I. Ishikawa, *Appl. Phys. Lett.*, 74, 3498-500 (1999).
- 15) J. Ye, T. Okamura, I. Ishikawa, K. Furuya, K. Matsuo, F. Munakata and Y. Akimune, *J. Mater. Sci. Lett.*, 18 1701-03 (1999).