

# 粗大粒子配向が $\beta$ 型原料を出発とする自己複合化窒化ケイ素の熱伝導率に及ぼす影響

広崎尚登・安藤元英・岡本裕介・宗像文男・秋宗淑雄・平尾喜代司\*・渡利広司\*・

Manuel E. Brito\*・鳥山素弘\*・神崎修三\*

日産自動車(株)材料研究所, 237 神奈川県横須賀市夏島町 1

\*名古屋工業技術研究所, 462 愛知県名古屋市中区平手町 1

## Effect of Alignment of Large Grains on the Thermal Conductivity of Self-Reinforced $\beta$ -Silicon Nitride

Naoto HIROSAKI, Motohide ANDO, Yusuke OKAMOTO, Fumio MUNAKATA, Yoshio AKIMUNE, Kiyoshi HIRAO\*, Koji WATARI\*, Manuel E. BRITO\*, Motohiro TORIYAMA\* and Shuzo KANZAKI\*

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

\*National Industrial Research Institute of Nagoya, 1, Hirate-cho Kita-ku, Nagoya-shi 462

Thermal conductivity of sintered silicon nitride has been improved by the alignment of large  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  grains. Beta- $\text{Si}_3\text{N}_4$  containing 0.5 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and 0.5 mol%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  was seeded with rodlike  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  grains and tape-cast to align the seed grains. In-situ composite microstructure of the aligned large grains in smaller matrix grains was developed by the grain growth of seed grains during gas-pressure sintering at 2200°C for 4h. Room-temperature thermal conductivity was anisotropic: 137  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  in the direction of tape-casting, 97  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  of seet width, and 72  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  in the direction of seet stack. The thermal conductivity in the direction parallel to the tape-casting direction was high because of the aligned large grains.

[Received June 24, 1996; Accepted September 19, 1996]

**Key-words :**  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Thermal conductivity, Microstructure, Grain growth, Tape-casting, Orientation

### 1. はじめに

窒化ケイ素質焼結体の熱伝導率は、従来は室温で20~70  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  の値<sup>1)~4)</sup>が報告されてきたが、著者らの一部<sup>5)</sup>は、 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  原料粉末に1 mol%の  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3$  を助剤として添加してガス圧焼結することにより122  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  まで向上することを報告した。この材料は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒内に固溶しない組成の焼結助剤を用い、使用量を極力低減し、高温で焼成して粒成長を促進することにより、自己複合化組織を発現させたことが特徴であり、単結晶である粗大粒子を含むこととフォノン散乱の原因となる粒界相が少ないことが熱伝導率向上に寄与していると考えられる。窒化ケイ素で自己複合化組織を発現させるには原料粉末の粒度分布が重要であり、粉碎プロセスの適性化や粗大な  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子を粒成長の種結晶として添加する方法が用いられる<sup>6),7)</sup>。更に、種結晶としてアスペクト比の高い  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  結晶を用い、ドクターブレード法(テープ成形)により種結晶の方向をそろえると、粗大粒子が一方にそろった自己複合化組織が得られ、強度や破壊靱性等の機械特性を方向によって制御することが可能であり<sup>8),9)</sup>、熱伝導の異方性を持つ材料も得られている<sup>10)</sup>。本研究では、窒化ケイ素質焼結体のさらなる高熱伝導化を狙いとして、高熱伝導に実績のある  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  原料と  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3$  助剤を用い、これに柱状の  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  を種結晶として添加してテープ成形により種結晶の方向をそろえた後に高温で焼成することにより、粗大粒子が一方にそろった自己複合化窒化ケイ素を作製し、配向した粗大粒子が自己複合化窒化ケイ素の熱伝導率に及ぼす影響を調べた。

### 2. 実験方法

出発原料は、 $\beta$  型の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末(電気化学工業製, SN-P21FC)と焼結助剤として  $\text{Y}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ (信越化学工業製)を使用した。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  原料粉末は  $\alpha$  化率が5%と低いことを除け

ば、通常の焼結用の  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  と同様に高純度で微細な粉末である<sup>5)</sup>。柱状種結晶は、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  及び  $\text{SiO}_2$  を融剤としたフラックス法で作製した短径約1  $\mu\text{m}$ 、長さ約10  $\mu\text{m}$  の  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  単結晶を用いた<sup>11)</sup>。 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末に0.5 mol%の  $\text{Y}_2\text{O}_3$  と0.5 mol%の  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  を添加し湿式ボールミルにより2h混合の後、5 vol%の種結晶を添加して24h混合した。これにポリビニルブチラール樹脂(積水化学工業製, BM-S)とアジピン酸ジオクチル(和光純薬工業製)を添加し48h混合することによりテープ成形用スラリーを得た。これをドクターブレード法により厚さ約100  $\mu\text{m}$  のテープに成形し、積層して脱脂することにより、幅45 mm、長さ50 mm、厚さ約10 mmの成形体を得た。上記プロセスは原料粉末が異なることを除いて既報<sup>8)</sup>の方法に準じた。上記成形体3個を黒鉛型に入れ、1 MPaの窒素ガス中、20 MPaの加圧下、1940°Cで0.5hホットプレス焼結を行った後、30 MPaの窒素ガス中で2200°Cで4h粒成長のための熱処理を施した。焼成後に焼結体のかさ密度を水中のアルキメデス法により測定した。

プラズマエッチング処理を施した焼結体の微構造を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。テープ成形方向( $x$ 方向)、テープ成形時の幅方向( $y$ 方向)、積層方向及びホットプレス

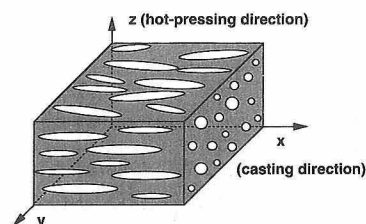


Fig. 1. Schematic illustration of the direction of specimens for SEM observation and measurement of thermal properties.

加圧方向 ( $z$  方向) の各方向 (図 1 参照) に焼結体から試験片を切り出した。試験片の一面を研磨により鏡面に仕上げ、7.8%の $O_2$ を含む $CF_4$ ガス(圧力100 Pa)中で40 Wの出力でプラズマを発生させて2 min プラズマエッチング処理を施し、SEMにより微構造を観察した。SEM写真上(二次元断面)の $Si_3N_4$ 粒子の直径、長さ、断面積を画像処理装置を用いて測定し、データ処理により焼結体の粒径分布を求めた<sup>12)</sup>。

上記3方向について焼結体を直径10 mm、高さ2 mmの円盤状に研削加工し、レーザーフラッシュ法(JIS R1611に準拠)により熱拡散率と比熱容量を測定した。測定装置はルビーレーザーを熱源とした理学電機 LF/TCM-8501B 型を用いた。熱拡散率の測定では、試料の表面に黒鉛皮膜を形成した後、真空中でレーザーパルス照射して、反対面の温度変化を赤外線温度検出器で測定し、対数法により熱拡散率を求めた。比熱容量の測定では、試料の表面に黒鉛皮膜を形成した後大気中でレーザーパルス照射し、反対面の温度変化を Pt-PtRh13%の熱電対を用いて測定し、ニッケルを標準試料として求めた。熱拡散率( $\alpha$ )、比熱容量( $c$ )、及びアルキメデス法で求めた密度( $\rho$ )のデータを用いて熱伝導率( $\kappa$ )を

$$\kappa = \alpha \cdot c \cdot \rho \quad (1)$$

により計算した。

### 3. 結果と考察

得られた焼結体の密度は $3.23 \text{ g/cm}^3$ であり、十分に緻密な

焼結体である。図 2 に  $xy$  面,  $yz$  面,  $zx$  面の微構造を示す。ここで、 $xy$  面は  $z$  方向に垂直な面、 $yz$  面は  $x$  方向に垂直な面、 $zx$  面は  $y$  方向に垂直な面である。いずれの方向とも、微細な柱状マトリックス粒子と粗大柱状粒子とから構成される自己複合化組織が観察された。自己複合化組織は、 $1 \mu\text{m}$  以下から数十  $\mu\text{m}$  の幅広い粒度分布を持つため、組織の定量化には複数の倍率で組織を観察する必要がある<sup>12)</sup>、低倍率の写真は粗大柱状粒子、高倍率の写真はマトリックス粒子の観察に適している。図 2 の三つの写真でマトリックス粒子は似た形態であり、 $\beta$ - $Si_3N_4$  粒子がランダムな方向に粒成長したことを示している。一方、粗大粒子は方向により組織が異なり、 $xy$  面では高アスペクト比の粒子が、 $yz$  面では短アスペクト比の粒子が、 $zx$  面では  $x$  方向にそろった高アスペクト比の粒子が多く観察された。これは、粗大柱状粒子がシート成形面内に配向していることを示しており、 $\alpha$ - $Si_3N_4$  を出発原料としてシート成形を行った組織<sup>9)</sup>と同様の配向組織である。しかし、既報<sup>9)</sup>では粗大粒子の長軸は $20 \mu\text{m}$ 程度までしか粒成長していないのに対し、本研究では $100 \mu\text{m}$ から $200 \mu\text{m}$ 程度まで粒成長していることが特徴である。

図 3 に、 $xy$  面の高倍率及び低倍率の二種類の SEM 写真を画像処理して得られた焼結体中の $Si_3N_4$ 粒子の粒径分布を示す。ここで横軸は SEM 写真上での各粒子の短径であり、縦軸はその粒子の占める面積%で、焼結体中の体積%に相当する<sup>12)</sup>。図より、 $xy$  面の $Si_3N_4$ 粒子は二つのピークを持つ粒度

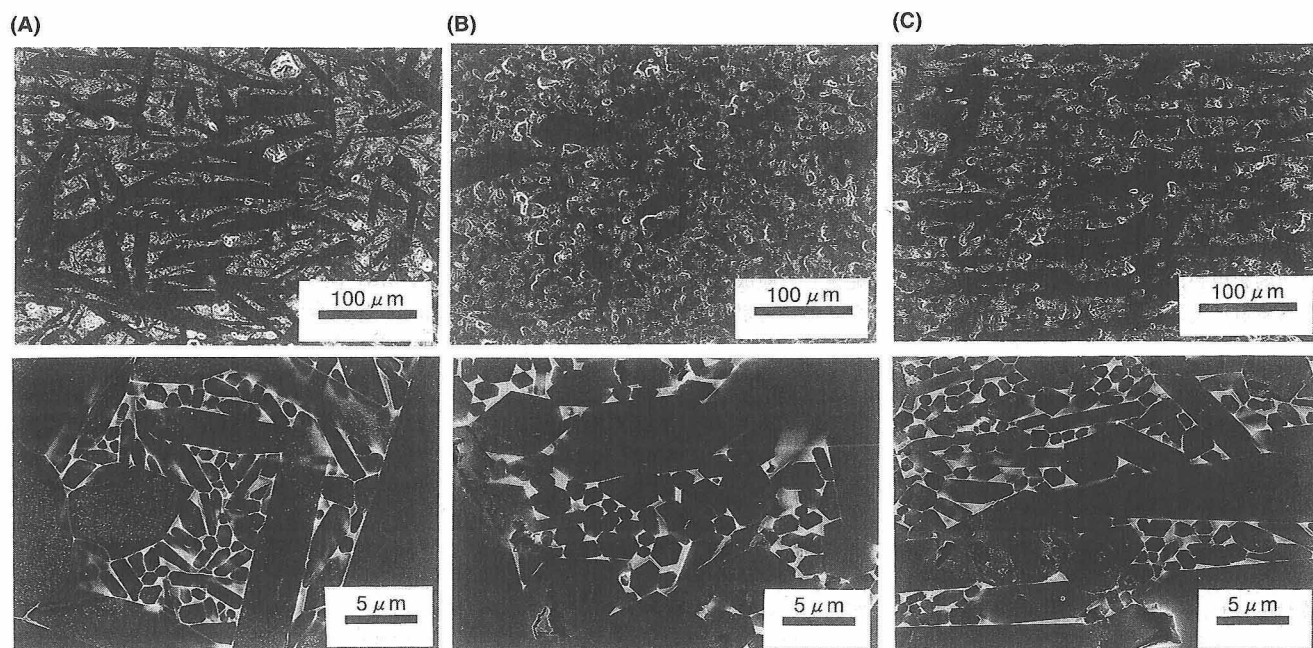


Fig. 2. Scanning electron micrographs of  $Si_3N_4$  for (A)  $xy$ -plane, (B)  $yz$ -plane and (C)  $zx$ -plane.

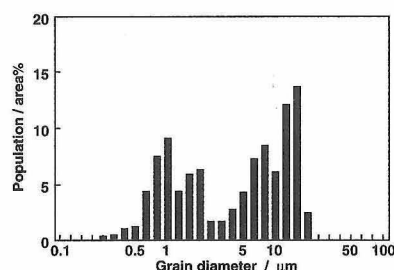


Fig. 3. Grain size distribution of  $Si_3N_4$  for the  $xy$ -plane.

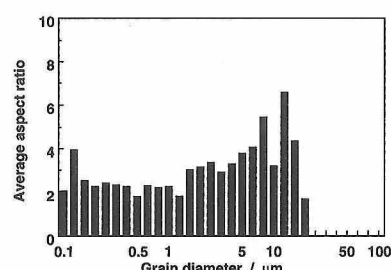


Fig. 4. Average aspect ratio of  $Si_3N_4$  grains for the  $xy$ -plane.

分布（混合粒度分布）であり，マトリックス粒子は $0.2\text{ }\mu\text{m}$  から  $4\text{ }\mu\text{m}$ （メディアン径  $0.97\text{ }\mu\text{m}$ ），粗大粒子は  $4\text{ }\mu\text{m}$  から  $20\text{ }\mu\text{m}$ （メディアン径  $9.9\text{ }\mu\text{m}$ ）であった．また， $yz$  面及び  $zx$  面の組織も  $xy$  面と同様に  $4\text{ }\mu\text{m}$  以下のマトリックス粒子と  $4\text{ }\mu\text{m}$  以上の粗大粒子とから構成される混合粒度分布であった．

図 4 に， $xy$  面の粒子径と平均アスペクト比の関係を示す．これは， $xy$  面の高倍率及び低倍率の二種類の SEM 写真を画像処理して得られた各粒子の短径と長径のデータを用い，短径のランクに属する粒子の長径と短径の比の平均を求めたものである．図よりマトリックス粒子（ $4\text{ }\mu\text{m}$  以下）の平均アスペクト比は粒径によらず 2 から 3 のほぼ一定の値であるが，粗大粒子（ $4\text{ }\mu\text{m}$  以上）の平均アスペクト比は 3 から 6 の値を持ち，粗大粒子の方が高いアスペクト比が観察された．一般に窒化ケイ素焼結体の切断面を観察するとランダムに分布した柱状粒子を斜めに切った面を見る頻度が高くなるので，測定されるアスペクト比は実際の値よりも低くなる．図でマトリックスの平均アスペクト比が低く，粗大粒子の平均アスペクト比が高いのは，マトリックス粒子がランダムに配向しているのに対し，粗大粒子が  $xy$  面内に配向しているためである．本研究の焼結体は，高アスペクト比の  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  単結晶を種結晶として添加して，テープ成形により配向させた後に焼結及び熱処理工程で粒成長させたことが特徴であり，粗大粒子は種結晶から成長したことを示している．

表 1 にレーザーフラッシュ法で測定した室温の熱拡散率，比熱容量及びこれらのデータ及び密度から計算した熱伝導率を示す．試料の熱伝導率は方向により異なり， $x$  方向で  $137\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ， $y$  方向で  $97\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ， $z$  方向で  $72\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  の値であり，粗大粒子の長軸が配向した方向で熱伝導率が高くなった．既報<sup>5)</sup>で，窒化ケイ素焼結体では粒成長が進行すると， $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  粒内の高純度化と二粒子粒界の減少によりフォノン散乱が低下し，熱伝導率が向上すると考察した．図 2 の  $xy$  又は  $zx$  面で  $x$  軸に平行な直線を引くと，他の方向の直線に比べて粗大粒子の中を通る割合が高く，また通過する二粒子粒界の数は少ない．したがって，窒化ケイ素粒子の長軸が配向した方向では，フォノン伝ばが高純度な成長粒内を通る割合が高くなり，また低熱伝導である二粒子粒界を通過する割合が低下することにより熱伝導率が向上したものと考えられる．逆に，他の

方向では粗大粒子の粒内を通る割合は低下し，通過する二粒子粒界の数が増加するため熱伝導率が低下したと考えられる．また， $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  単結晶の熱伝導率が結晶軸の方向によって異なる可能性もあるが，単結晶の熱伝導率の報告値は見当たらないので現状では議論できない．

#### 4. ま と め

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  原料に  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$  系の焼結助剤と高アスペクト比の  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  種結晶を添加してシート成形により配向した後に焼結し，焼結体の熱伝導率を調べた．得られた焼結体は，短径  $4\text{ }\mu\text{m}$  以下の  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  マトリックスと短径  $4\text{ }\mu\text{m}$  以上の  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  の粗大粒子とからなる混合粒度分布を持ち，粗大粒子の長軸がシート成形方向に配向した自己複合化組織が得られた．焼結体の熱伝導率は方向により異なり，シート成形方向では  $137\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，シートの幅方向では  $97\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，積層方向では  $72\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  であった．窒化ケイ素粒子の長軸が配向することにより，配向方向の熱伝導率が向上した．

（本報告の一部は1996年日本セラミックス協会年会で発表した）

謝 辞 本研究は通商産業省工業技術院産業科学技術研究開発制度「シナジーセラミックスの研究開発」の一環として，シナジーセラミックス研究体に所属する著者らによって行われ，研究の一部は本制度の下にファインセラミックス技術研究組合が新エネルギー・産業技術総合開発機構より委託を受けて行われたものである．

#### 文 献

- 1) T. Hirai, S. Hayashi and K. Niihara, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**, 1126-30 (1978).
- 2) G. Ziegler, *Progress in Nitrogen Ceramics*, Ed. by F. L. Riley, Martinus Nijhoff Publishers, Boston (1983) pp. 565-88.
- 3) 林 国郎, 辻本真司, 西川友三, 今村保男, 窯協, **94**, 595-600 (1986).
- 4) 渡利広司, 関 喜幸, 石崎幸三, セラミックス論文誌, **97**, 56-62 (1989).
- 5) 広崎尚登, 岡本裕介, 安藤元英, 宗像文男, 秋宗淑雄, *J. Ceram. Soc. Japan*, **104**, 49-53 (1996).
- 6) N. Hirotsaki, Y. Akimune and M. Mitomo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1093-97 (1994).
- 7) K. Hirao, T. Nagaoka, M. E. Brito and S. Kanzaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1857-62 (1994).
- 8) K. Hirao, M. Ohashi, M. E. Brito and S. Kanzaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1687-90 (1995).
- 9) T. Ohji, K. Hirao and S. Kanzaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 3125-28 (1995).
- 10) K. Hirao, K. Watari, M. E. Brito, M. Toriyama and S. Kanzaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, 掲載予定.
- 11) K. Hirao, A. Tsuge, M. E. Brito and S. Kanzaki, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 1071-73 (1993).
- 12) 広崎尚登, 秋宗淑雄, 三友 護, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 1239-43 (1993).

Table 1. Thermal Properties for Three Directions of Silicon Nitride Containing Seets Formed by Tape-Casting

Direction	Thermal diffusivity $\alpha / 10^{-4}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	Specific heat $c / \text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Thermal conductivity $\kappa / \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$x$	0.637	667	137
$y$	0.462	655	97
$z$	0.346	651	72