

窒化ケイ素の熱伝導率に及ぼす焼結体中の酸素の影響

林 裕之・平尾喜代司・北山幹人*・山内幸彦・神崎修三

産業技術総合研究所シナジーマテリアル研究センター, 463-8687 名古屋市守山区下志段味ヶ洞 2268-1, 志段味ヒューマンサイエンスパーク先端技術連携リサーチセンター内

*福岡工業大学機能材料工学科, 811-0295 福岡市東区和白東 3-3-1

Effect of Oxygen Content on Thermal Conductivity of Sintered Silicon Nitride

Hiroyuki HAYASHI, Kiyoshi HIRAO, Mikito KITAYAMA,* Yukihiro YAMAUCHI and Shuzo KANZAKI

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Synergy Materials Research Center, 2268-1, Shimo-Shidami, Moriyama-ku, Nagoya-shi 463-8687

*Fukuoka Institute of Technology, 3-3-1, Wajiro-Higashi, Higashi-ku, Fukuoka-shi 811-0295

Silicon nitride powders with concurrent addition of Yb_2O_3 and MgO were sintered at 1900°C for 2–48 h under 0.9 MPa nitrogen pressure. Microstructure, lattice oxygen content and thermal conductivity of the sintered specimens were evaluated. All specimens had a duplex microstructure composed of small matrix grains and elongated grains. Thermal conductivities of sintered bodies were remarkably increased with sintering time and reached a maximum value of about $120 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. The lattice oxygen content of dense silicon nitride sintered body decreased with sintering time. The thermal conductivity increased with decreasing the lattice oxygen content. So far, it was reported that the thermal conductivity of Si_3N_4 was affected by grain size and morphology, composition and thickness of grain boundary layer. It was revealed that thermal conductivity of sintered specimen was closely related to the oxygen content present in the silicon nitride lattice.

[Received August 15, 2001; Accepted September 26, 2001]

Key-words: Thermal conductivity, Lattice oxygen content, Silicon nitride, Ytterbium oxide, Magnesium oxide

1. 緒言

窒化ケイ素は高強度、高靱性であり、その単結晶は $200 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 以上の熱伝導率^{1),2)}をもつと予測されている。それゆえ窒化ケイ素多結晶体は高い機械特性をもつ高熱伝導率材料として期待されている^{3)~8)}。熱伝導に影響を及ぼす外的な要因として大きくは粒内欠陥と粒界ガラス相が挙げられる。窒化ケイ素焼結体中の残留ガラス相は多粒子粒界にガラスポケットとて存在するだけでなく、二粒子粒界に 1 nm 程度のガラスフィルムとして存在することが知られている。Kitayama ら⁹⁾はこれら粒界ガラス相と熱伝導率との間の関係について検討を行い、粒子径が $1 \mu\text{m}$ 程度以上であれば粒界ガラス相の熱伝導率への影響は小さいことを示した。 Si_3N_4 粒子内部への固溶元素の影響についてはいくつかの報告がなされている。Al, O などは Si_3N_4 の粒子内に一部固溶し、フォノンの散乱を起こすため熱伝導率を低下させるとされている^{4),10)~12)}。同じ窒化物である AlN の熱伝導率は Slack¹³⁾により系統的に調べられ、固溶酸素量の関数として整理されている。Kitayama らは種々の希土類酸化物助剤を添加した Si_3N_4 を作製し、焼結助剤の効果について固溶酸素量に注目して議論を行った¹⁴⁾。その結果、 Y_2O_3 と Yb_2O_3 添加は他の希土類酸化物を添加するよりも、固溶酸素量は少なく熱伝導率が高いことを明らかにした²⁾。彼らは出発原料に α -型窒化ケイ素を用いていたホットプレス焼結を行った。本研究では α - β 相転移の影響をなくし、溶解再析出反応による粒内純化に焦点を絞るため、またホットプレス焼結では不純物が系外へ排出されにくいので開放系での焼結が最適であると考え、 β -型窒化ケイ素粉末を用いて常圧焼結を行った。 Yb_2O_3 - MgO を焼結助剤として焼結体を作製し、固溶酸素量に注目して熱伝導率との因果関係を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

β -型 Si_3N_4 粉末（純度 99.9% 以上, BET $11.2 \text{ m}^2/\text{g}$, α 化率 3.4% ; 電気化学工業製）に焼結助剤として Yb_2O_3 粉末（純度 99.9% 以上, BET $17.6 \text{ m}^2/\text{g}$; 日本イットリウム製）と MgO 粉末（1000 A, 宇部興産製）を添加した。組成はモル比で Si_3N_4 : Yb_2O_3 : MgO = 93 : 2 : 5, 92 : 3 : 5, 91 : 4 : 5, 90 : 5 : 5 となるようにした。混合粉末に 0.5 mass% の分散剤を添加し（Reo-gard GP, ライオン化学製）メタノールを分散媒とし、窒化ケイ素のボールとポットを用いて遊星ミルで 1 h 混合した。スラリーはエバポレータを用いて 65°C で乾燥させ、次に真空中 100°C で 12 h 乾燥させた。得られた乾燥粉末を 60 メッシュのふるいに通し、 N_2 雰囲気中 600°C , 2 h で仮焼した。仮焼粉末を $\phi 20 \times 5 \text{ mm}$ の形状に一軸成形後（15 MPa）、更に 500 MPa の圧力で冷間静水圧プレス（CIP）成形した。成形体は BN 粉末を敷いた BN りつばに入れてグラファイト炉で 0.9 MPa 窒素ガス圧で 1900°C , 2~48 h で焼成した。得られた焼結体の相同定は X 線回折装置（RINT2500, 理学製）を用いて行った。また焼結体の密度はアルキメデス法により求めた。

焼結体を #200 の砥石で研削し、直径 10 mm, 厚さ 2 mm に加工した。試料表面には金コート（厚さ $6 \mu\text{m}$ ）及びカーボンコートを施した。レーザーフラッシュ装置（TC-7000, 真空理工製）を用いて熱拡散率と比熱の測定を行い、熱伝導率 k は次式から求めた。

$$k = \rho C_p \alpha$$

ここで、 ρ は密度、 C_p は比熱、 α は熱拡散率である。すべての試料の比熱を測定した結果、組成や焼成条件にかかわらず同様な値を示したので、測定結果の平均値から $0.68 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ を用いた。

その後試料を二分割し、一方を微構造観察用、他方を酸素測定用試料として用いた。試料を $1 \mu\text{m}$ サイズのダイヤモンドスラリーで鏡面研磨した後、 CF_4 ガスを用いてプラズマエッチン

グを行い、走査型電子顕微鏡 (SEM; JSM-6340F, 日本電子製) を用いて微構造を観察した。

また、酸素測定用試料の表面をすべて研削してから粉碎し、酸処理を行って粒界相を除去して固溶酸素量測定用の試料とした^{15),16)}。酸素窒素分析装置 (TC-436, LECO, St Joseph, MI, USA) を用いてホットガス抽出法により分析を行った。

3. 結果と考察

図1に焼成時間に伴う各試料の密度の変化を示す。2 h 焼結体は原料混合時の理論密度とほぼ同じ値を示したが、その後は焼成時間に伴って密度は減少し、 β - Si_3N_4 の理論密度に漸近する傾向にあった。後でも述べるように SEM 観察では各試料は気孔のない緻密な焼結体であることが確認できた。なお各試料とも 2 h 焼結体は配合組成から計算した理論密度とほぼ同じ値を示した。重量減少率 (図2) は焼成時間に伴って増加したが、飽和する傾向にあった。これらのことから各試料は短時間で緻密化し、それ以降においては助剤成分が蒸発したものと考えられた。そこで X 線回折測定により焼結体の相同定を行った。

X 線回折測定による相同定は焼結体の表面と 500 μm 削った内部でそれぞれ行った。表1には各試料について 2 h と 48 h の結果をまとめて示す。試料表面においてはいずれの試料も焼成時間の増加に伴って β - Si_3N_4 相が減少し、 $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$ 相が増加した。特に $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$ 相は Yb_2O_3 添加量が増えるにつれ増加していた。2 h 焼成においては $\text{Yb}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$ 相の存在も認められた。48 h 焼成試料では $\text{Yb}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$ 相の存在が認められた。確認された酸窒化物の中で $\text{Yb}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_5$, $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$, $\text{Yb}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$ の順に SiO_2 含有量が少なくなる。特に $\text{Yb}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$ 相は Si_3N_4 - Yb_2O_3 上に存在する相で SiO_2 を含まない。以上のことから、試料表面においては焼成時間の増加とともに Yb-Si-N-O 系化合物が増加し、更にこの酸窒化物の組成は SiO_2 が揮発する^{17),18)} ことにより窒素リッチなものに変化していることがうかがえた。

一方、試料内部は焼成時間に関係なく母相の β - Si_3N_4 相と $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$ 相が認められた。短時間焼成では若干他の酸窒化

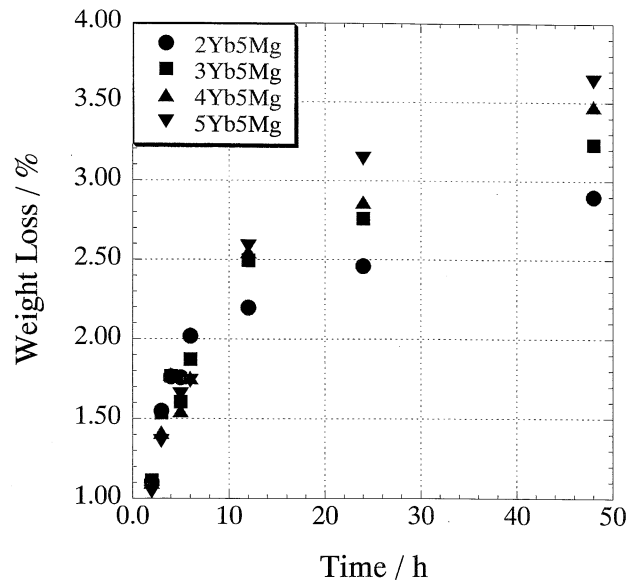


Fig. 2. Relationship between weight loss and sintering time of all specimens.

物の相も認められた。また焼結助剤が多いほど $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$ 相の強度は大きくなり、焼成時間とともに強度は小さくなった。したがって Yb も表面に移動し、試料内部から消失している傾向がうかがえた。更に第2相の相変化については次のように考えられる。本実験で用いた組成を図3の3成分系ダイアグラム内に示す。なお SiO_2 は、 Si_3N_4 原料粉末に含まれている不純物酸素を SiO_2 に換算して求めた。本実験で用いた組成では Yb 添加量が少なれば図中の II 相領域の化合物が、Yb 添加量が多ければ III 相領域内の化合物がそれぞれ XRD で観察されると考えられた。しかしながらすべての出発組成において粒子内部では III 相領域内の $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$ 化合物が認められた。これは試料表面の XRD 結果からも分かるように SiO_2 が

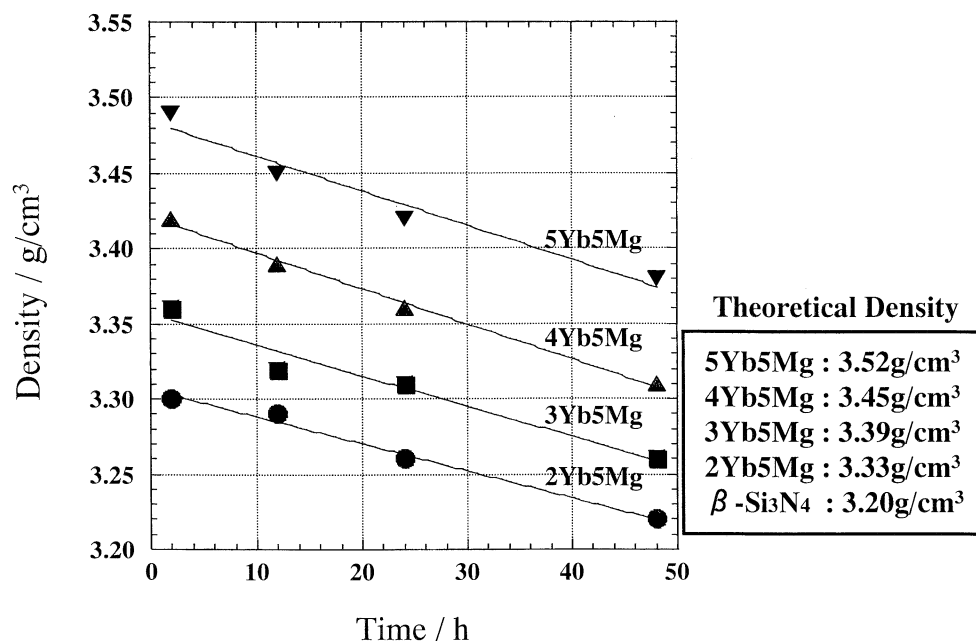
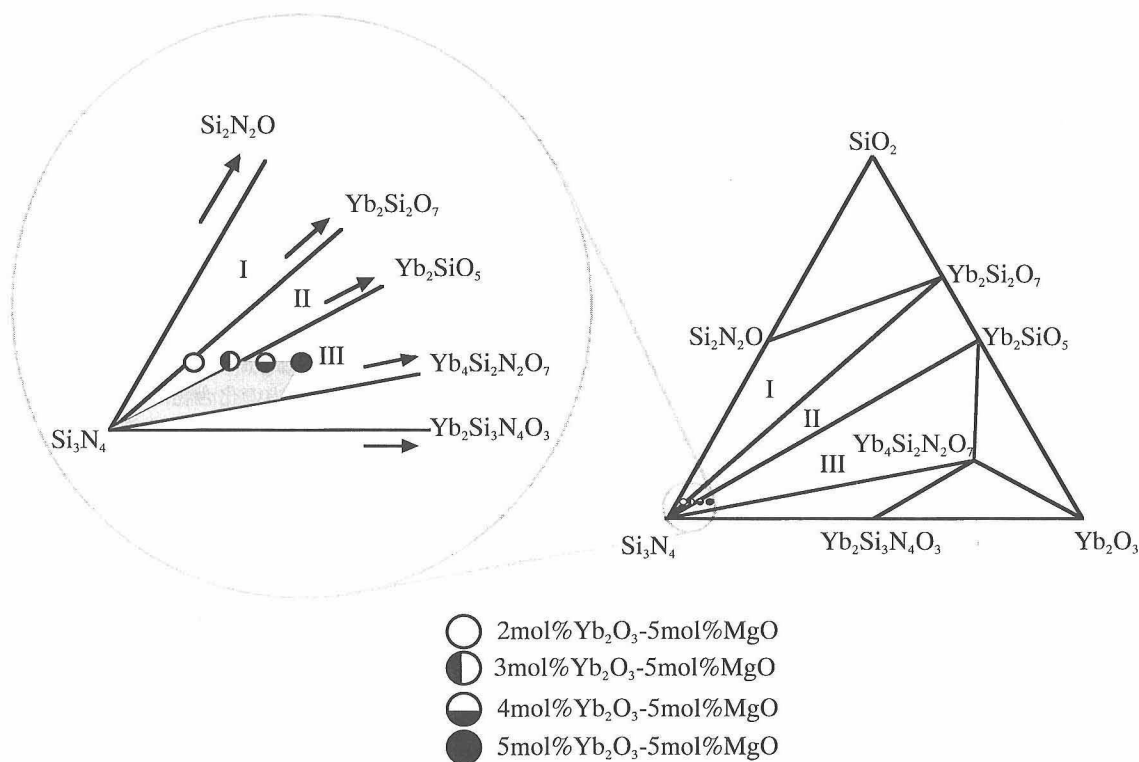


Fig. 1. Bulk densities and theoretical densities of all specimens.

Table 1. XRD Phase Identification Result

Sample Name	Sintering Time	Position	β - Si_3N_4	$\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$	$\text{Yb}_2\text{Si}_3\text{N}_2\text{O}_5$	$\text{Yb}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$
$2\text{Yb}_2\text{O}_3+5\text{MgO}$	2h	surface	very strong	strong	weak	-
		inner	very strong	very strong	-	-
	48h	surface	weak	strong	-	-
		inner	very strong	weak	-	-
$3\text{Yb}_2\text{O}_3+5\text{MgO}$	2h	surface	very strong	strong	weak	-
		inner	very strong	very strong	-	-
	48h	surface	weak	strong	-	-
		inner	very strong	-	-	-
$4\text{Yb}_2\text{O}_3+5\text{MgO}$	2h	surface	very strong	strong	strong	-
		inner	very strong	very strong	-	-
	48h	surface	weak	very strong	-	-
		inner	very strong	weak	-	-
$5\text{Yb}_2\text{O}_3+5\text{MgO}$	2h	surface	very strong	very strong	very strong	-
		inner	very strong	strong	-	-
	48h	surface	weak	very strong	-	strong
		inner	very strong	weak	-	-

Fig. 3. Composition of this work's specimens in the ternary system of Si_3N_4 - SiO_2 - Yb_2O_3 .

揮発し、3成分系での組成がIII相領域内に変化したためと考えられる。

以上のX線の結果と状態図の考察からYb, Si, O成分が蒸気圧の高い化合物を形成して液相から蒸発し、第2相が組成変動を起こしていることが分かった。Mgに関しては結晶相として同定されず、ガラスを構成する成分として存在していると思われるが、焼成温度が 1900°C と高く、MgOの蒸気圧が高いためMgOもかなり揮発していると考えられる。定量的な結果を得るには詳細な元素分析が必要である。

2 mol% Yb_2O_3 添加の試料のSEM写真を図4に示す。すべての試料において気孔はほとんど見当たらなかったことから緻

密な焼結体であるといえる。いずれの条件でも焼結体は微細なマトリックス粒子と大きく成長した柱状粒子からなる複合的な微構造を示した。焼成時間の増加に伴い溶解再析出反応が進み、粗大粒子は選択的に成長する傾向にあった。組成による組織の大きな差異は認められなかった。

熱拡散率と熱伝導率の結果を表2に示す。熱拡散率と熱伝導率はいずれの組成においても焼成時間の増加に伴い高くなった。熱伝導率は最大で $120 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ を示した。熱伝導率は比熱と密度と熱拡散率の積で求められるため密度の影響も受ける。密度は組成によって異なり Yb_2O_3 添加量が大いほど密度は大きい。この密度の差で見掛け上熱伝導率は組成の影響を

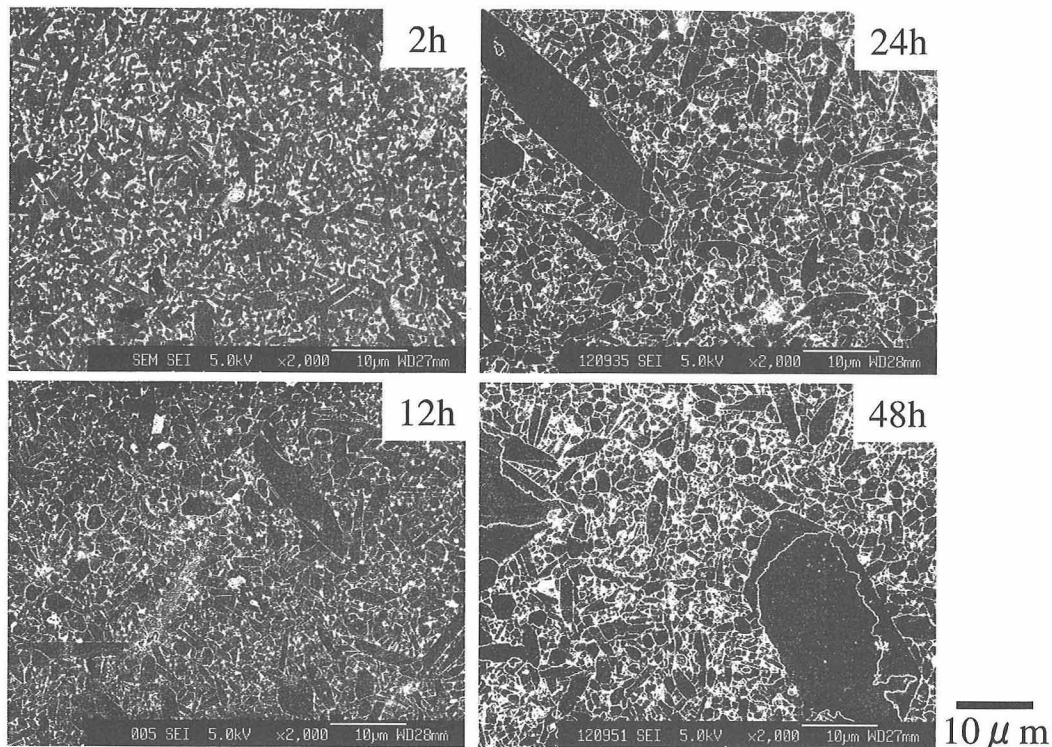


Fig. 4. SEM photographs of polished and plasma-etched surface of sintered specimens: (a) 2 h, (b) 12 h, (c) 24 h and (d) 48 h.

Table 2. Density, Thermal Diffusivity and Thermal Conductivity for All Specimens

Sample Name	Sintering Time (h)	Density (g/cm ³)	Thermal Diffusivity (cm ² /s)	Thermal Conductivity (W/mK)
2Yb ₂ O ₃ +5MgO	2	3.30	0.39	88
	12	3.29	0.43	96
	24	3.26	0.50	112
	48	3.22	0.54	118
3Yb ₂ O ₃ +5MgO	2	3.36	0.38	88
	12	3.32	0.45	101
	24	3.31	0.51	114
	48	3.26	0.55	121
4Yb ₂ O ₃ +5MgO	2	3.42	0.40	92
	12	3.39	0.45	104
	24	3.36	0.51	117
	48	3.31	0.53	119
5Yb ₂ O ₃ +5MgO	2	3.49	0.39	93
	12	3.45	0.45	106
	24	3.42	0.52	120
	48	3.38	0.53	122

受けているように見えるが、熱拡散率で比較した場合には組成による差は認められなかった。

固溶酸素量の測定には、熱定数測定に用いたサンプルの表面を削った後粉碎し、酸処理を行って粒界相を除去したものを用いた。当研究室でこれまでに確立された分析方法^{9)~12),19)}で固溶酸素量を算出した。その結果を図5に示す。出発原料β-Si₃N₄中のトータル酸素量は0.78 mass%で固溶酸素量は0.48 mass%であった。焼成時間に伴って固溶酸素量は低下した。試料の焼成に当たっては開放系の中で行われているため、不純物Siをはじめ助剤成分で形成される化合物が蒸発しやすい環境になっている。溶解再析出反応により粒内の酸素が低減し、重量減少やX線回折測定の結果からも分かるとおり助剤成分

及び不純物SiO₂は液相から蒸気圧の高い化合物を形成して系外に放出されている。そのため熱伝導率も固溶酸素量もホットプレス焼結で作製した試料より良好な結果が得られたと考えられる。

Slack¹³⁾はAlN単結晶について不純物酸素量と熱伝導率の関係を系統的に調べ、AlN中の酸素含有濃度と熱抵抗率（熱伝導率の逆数）がほぼ直線的な関係にあることを示した。図6には本実験で得られた焼結体中の固溶酸素量と熱抵抗率の関係を示した。また図中にはKitayamaらの実験結果も示した。固溶酸素量が低下すると熱抵抗率がほぼ直線的に減少した。Kitayamaらの試料はホットプレス焼結で作製され、出発原料はα-Si₃N₄, Y₂O₃と異なる。しかしながら今回の実験ではKitayama

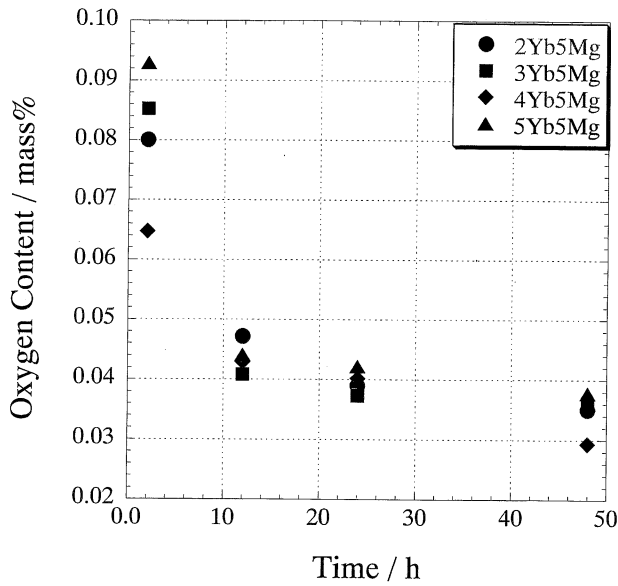


Fig. 5. Relationship between lattice oxygen contents and sintering time of all specimens.

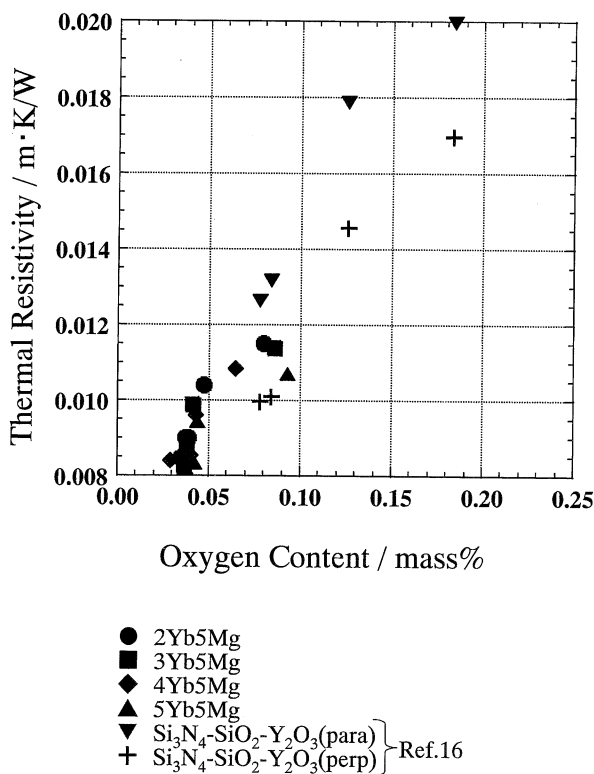


Fig. 6. Relationship between lattice oxygen contents and thermal resistivities of 2 mol%Yb₂O₃-5 mol%MgO doped Si₃N₄ and the data of the previous work (Ref. 16).

らの結果と同様の傾向を示しかつデータに連続性が見られた。したがって熱伝導率は粒内不純物である固溶酸素に大きく支配

されていることが確認された。また、グラフより固溶酸素量を 0 mass% に外挿すると熱伝導率は 180~190 W·m⁻¹·K⁻¹ に至ることが予想された。

4. 結 論

Yb₂O₃-MgO 添加 Si₃N₄ 焼結体の熱伝導率に及ぼす酸素の影響について検討を行った。常圧焼結で最大 120 W·m⁻¹·K⁻¹ を示す焼結体を作製することに成功した。多くの試料で、小さな粒子と巨大な粒子とからなる複合構造が見られた。焼成時間の増加に伴い熱伝導率は向上し、固溶酸素量は低下した。作製方法や平均粒径の異なる Si₃N₄ 焼結体の熱伝導率を比較したが、すべて粒子内の酸素量で整理することができ、粒子内の純化すなわち固溶酸素の存在が Si₃N₄ の熱伝導率に大きく影響を及ぼしていることを示している。

謝 辞 本研究は経済産業省産業技術環境局が推進する産業技術基盤研究開発プロジェクト「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たものである。β型窒化ケイ素粉末を提供していただいた電気化学工業株式会社に感謝の意を表します。

文 献

- Haggerty, J. S. and Lightfoot, A., *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **16**, 475-87 (1995).
- Watari, K., *J. Ceram. Soc. Japan*, **109**, S7-16 (2001).
- Hirao, K., Watari, K., Brito, M. E., Toriyama, M. and Kanzaki, S., *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 2485-88 (1996).
- Hirosaki, N., Okamoto, Y., Ando, M., Munakata, F. and Akimune, Y., *J. Ceram. Soc. Japan*, **104**, 49-53 (1996) [in Japanese].
- Hirosaki, N., Ando, M., Okamoto, Y., Munakata, F., Akimune, Y., Hirao, K., Watari, K., Brito, M. E., Toriyama, M. and Kanzaki, S., *J. Ceram. Soc. Japan*, **104**, 1171-73 (1996) [in Japanese].
- Akimune, Y., Munakata, F., Matsuo, K., Hirosaki, N., Okamoto, Y. and Misono, K., *J. Ceram. Soc. Japan*, **107**, 339-42 (1999) [in Japanese].
- Watari, K., Hirao, K., Brito, M. E., Toriyama, M. and Kanzaki, S., *J. Mater. Res.*, **14**, 1538-41 (1999).
- Akimune, Y., Munakata, F., Matsuo, K., Okamoto, Y., Hirosaki, N. and Satoh, C., *J. Ceram. Soc. Japan*, **107**, 1180-82 (1999) [in Japanese].
- Kitayama, M., Hirao, K., Toriyama, M. and Kanzaki, S., *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 3105-12 (1999).
- Watari, K., Seki, Y. and Ishizaki, K., *J. Ceram. Soc. Japan*, **97**, 56-62 (1989) [in Japanese].
- Hirosaki, N., Okamoto, Y., Ando, M., Munakata, F. and Akimune, Y., *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 2878-82 (1996).
- Watari, K., Hirao, K., Toriyama, M. and Ishizaki, K., *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 777-79 (1999).
- Slack, G. A., *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 321-35 (1973).
- Kitayama, M., Hirao, K., Watari, K., Toriyama, M. and Kanzaki, S., *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 353-58 (2001).
- Kitayama, M., Hirao, K., Tsuge, A., Toriyama, M. and Kanzaki, S., *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 3263-65 (1999).
- Kitayama, M., Hirao, K., Tsuge, A., Watari, K., Toriyama, M. and Kanzaki, S., *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1985-92 (2000).
- Yokoyama, K. and Wada, S., *J. Ceram. Soc. Japan*, **108**, 230-35 (2000).
- Yokoyama, K. and Wada, S., *J. Ceram. Soc. Japan*, **108**, 357-64 (2000).
- Hayashi, H., Hirao, K., Toriyama, M., Kanzaki, S. and Itatani, K., accepted to *J. Am. Ceram. Soc.*