

福岡工業大学 学術機関リポジトリ

Development of High-Thermal-Conductivity Silicon Nitride using Rare-Earth Silicide as Oxygen Getter

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2022-12-19 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 北山, 幹人 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/11478/00001736

希土類ケイ化物を脱酸素焼結助剤として用いる高熱伝導窒化ケイ素の開発研究

北山 幹人 (工学部生命環境化学科)

Development of High-Thermal-Conductivity Silicon Nitride using Rare-Earth Silicide as Oxygen Getter

KITAYAMA Mikito (Department of Life, Environment, and Applied Chemistry, Faculty of Engineering)

Abstract

The Silicon Nitride (Si_3N_4) has drawn much attention as electrical substrate materials for power module. One of the factors that decrease the thermal conductivity of Si_3N_4 is phonon scattering caused by the lattice oxygen. Yttrium disilicide (YSi_2) is expected to act as an effective oxygen getter that would actively remove impurity oxygen contained in the raw materials and further added during processing. It was found that the addition of YSi_2 significantly inhibited the phase transformation and densification, which would suggest that YSi_2 effectively acted as an oxygen getter to decrease the SiO_2 content, and hence the amount of the liquid phase. Although the thermal conductivities of gas-pressure sintered Si_3N_4 were improved with increasing the amount of YSi_2 , those of reaction-bonded Si_3N_4 were significantly deteriorated due to their much smaller grain size.

Keywords : Si_3N_4 , Thermal Conductivity, Oxygen getter

1. 緒言

高い強度と破壊靱性を有する Si_3N_4 セラミックスは、潜在的に $200\text{--}320\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ の高熱伝導率を有し、次世代のパワーエレクトロニクス用放熱基板として期待されているが⁽¹⁾、市販 Si_3N_4 の熱伝導率は $100\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 未満に留まっている。熱伝導率を低下させる最大の要因は、 Si_3N_4 結晶格子中の固溶酸素である⁽²⁾。従来は、超高温・長時間の熱処理によって促進される粒成長と SiO 蒸発によって固溶酸素量を低下させることによって、 $180\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ に迫る高熱伝導率を達成してきた⁽³⁾。今後の市場拡大に向けて、より工業的な、すなわち、より低温且つ短時間の焼成プロセスによって高熱伝導 Si_3N_4 焼結体を作製するため、最近、焼結過程で積極的に不純物酸素を奪う“Oxygen getter”が検討されている。これまで、 ZrSi_2 ⁽⁴⁾、 YH_2 ⁽⁵⁾、 $\text{ZrSi}_2\text{-MgSiN}_2$ ⁽⁶⁾、 GdH_2 ⁽⁷⁾、 ZrH_2 ⁽⁸⁾、 YbH_2 ⁽⁹⁾ 等の非酸化物が検討され、一定の熱伝導率向上効果が確認されたが、熱伝導率は $135\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ に留まっている。

最近、本研究室において、上記の金属より電気陰性度が小さい活性金属であるイットリウムのケイ化物 YSi_2 が、 Si_3N_4 プロセッシング中でも分解しない程度の良好な化学的安定性を有することが見出された⁽¹⁰⁾。本研究は、 Si 微粉末を原料として用いる Sintered Reaction-Bonded Silicon Nitride (SRBSN) 法、並びに、 Si_3N_4 微粉末を原料として用いる gas-pressure sintering (GPS) 法に対する新規 Oxygen getter : YSi_2 の効果を検討することを目的とする。

2. 実験方法

YSi_2 が各原料中の不純物酸素濃度 $=[\text{O}]$ と反応する量を (1) 式より化学量論的に計算し、完全に原料中の不純物酸素と反応する YSi_2 量を 1YS、その 1/2 を添加した組成を 1/2YS、 YSi_2 を添加しない組成を 0YS と表す。



1/2YS と 0YS には、全 Y 量が一定になるように Y_2O_3 微粉末を添加することにより、焼結体の組成を $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Y}_2\text{O}_3:\text{MgO} = 92:4:4$ に合わせた。SRBSN 法では酸素濃度 1.03 wt% の Si 粉末を、GPS 法では酸素濃度 1.52 wt% の $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 微粉末を原料として用い、それぞれ、1YS、1/2YS、0YS の組成、計 6 種類の混合粉末を秤量後、遊星ボールミルを用いて 220 rpm-6 hr の条件で混合粉砕処理した。

各混合粉末を 10 MPa の圧力で一軸プレス成形後、200 MPa の圧力で静水圧プレス成形を行った。得られた成形体は、多目的高温炉を用いて 1.0 MPa- N_2 雰囲気下で、 1850°C 、 1900°C -16 hr の条件で焼結させた。SRBSN 法では、0.1 MPa- N_2 雰囲気下、 1400°C -4 hr の条件で Si を Si_3N_4 へ窒化させた後、上記の条件で焼結させた。

Si_3N_4 焼結体は、XRD による結晶相の同定、SEM による破断面の構造観察、焼結密度はアルキメデス法により決定した後、レーザーフラッシュ法を用いて熱拡散率と比熱容量を測定し、熱伝導率を算出した。

3. 結果と考察

1900°C-16 hr 焼結させた Si₃N₄ 焼結体の XRD (Fig. 1) より、粒界相として Y₂Si₃O₃N₄ 相が確認され、Si₃N₄ の α-β 相転移が完全に進行していることが確認できた。Table 1 は、SRBSN 法、並びに、GPS 法を用いて 1900°C-16 hrs 焼結した焼結体の相対密度と熱伝導率を示すが、YSi₂ 助剤の添加量の増加に伴い、相対密度が著しく低下することが判った。Si₃N₄ 焼結体の緻密化と粒成長は、焼結助剤と少量の不純物酸素を含む Si₃N₄ との反応によって生成する液相を介して進行する。SiO₂ 存在下においては、SiO₂-Y₂O₃-MgO 系の低融点液相が生成されるが、YSi₂ 助剤を添加することによって (1) 式が進行し SiO₂ が除去される結果、Y₂O₃-MgO 系の高融点液相が生成する結果、緻密化が阻害されたと考えられる。YSi₂ の oxygen getter としての効果は、焼結中の重量減少が著しく少なくなる、すなわち、SiO の蒸発量が減少するという実験結果からも確認された。

今回、不純物酸素量の少ない Si 粉末 ([O]=1.03 wt%) を

出発原料とする SRBSN 法で作成した焼結体の熱伝導率は 32.5 W/m・K と、酸素含有量の多い Si₃N₄ 粉末 ([O]=1.52 wt%) を使用した GPS 法で作成した焼結体の熱伝導率 74.8 W/m・K より著しく低く、さらに、YSi₂ の添加効果も確認できなかった。この理由として、Si 粉末粉碎後の酸素量が 1.03→2.59 wt% と急激に増加した事が、第 1 の要因として考えられる。Si₃N₄ 粉末を用いた場合の酸素量の変化は、1.52→2.30 wt% と、増加量は Si 粉末より著しく少なかった。

1YS 組成で 1900°C-16 hr 焼結させた焼結体の SEM 写真を比較すると、両者共 β-Si₃N₄ 特有の針状結晶は確認できるが、SRBSN 法の粒子径は非常に小さく、この事も熱伝導率低下の要因と考えられる。GPS 法で作製した焼結体は、気孔の影響を除いて補正した熱伝導率が 1YS 組成で 92.9 W m⁻¹K⁻¹ と、0YS 組成の 82.9 W m⁻¹K⁻¹ より大きく、YSi₂ が oxygen getter として有効に働き、熱伝導率を向上させる効果を持つことが確認された。

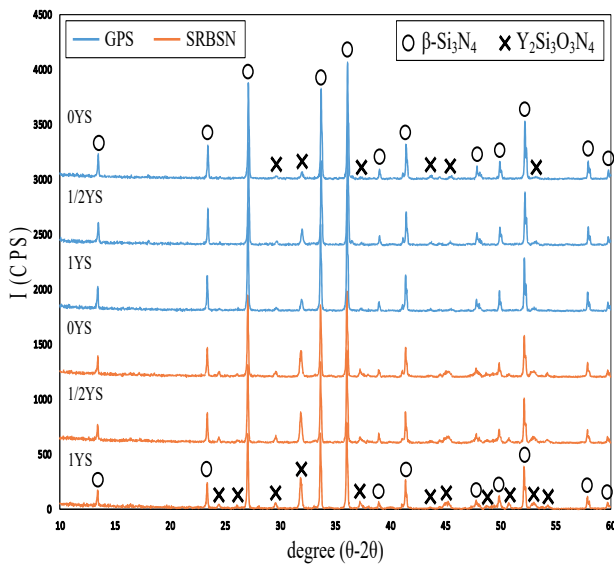


図 1. 窒化ケイ素焼結体 (焼結条件: 1900°C-16hr) の X 線回折パターン。

Fig. 1 XRD patterns of Si₃N₄ sintered bodies (sintering conditions: 1900°C for 16 hrs).

表 1. 1YS, 1/2YS, 0YS 組成の脱酸素焼結助剤を添加し、SRBSN 法又は GPS 法を用いて 1900°C-16hr 焼結した窒化ケイ素の相対密度 (%) と熱伝導率 (W/m・K) .

Table 1. Relative densities (%) and thermal conductivities (W/m・K) of Si₃N₄ sintered at 1900°C for 16 hrs using the SRBSN or GPS methods with 1YS, 1/2YS and 0YS.

Method	SRBSN			GPS		
	1YS	1/2YS	0YS	1YS	1/2YS	0YS
Compo.	1YS	1/2YS	0YS	1YS	1/2YS	0YS
R.D.	98.6	99.4	99.6	89.2	93.6	95.8
T.C	32.5	33.3	32.7	74.8	73.3	79.8

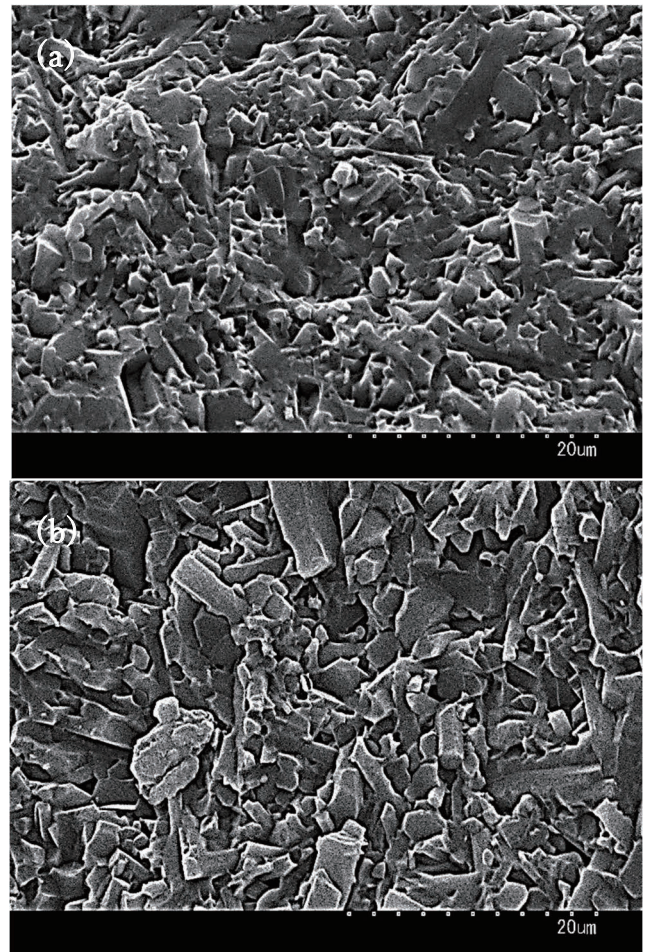


図 2. 1YS 組成の脱酸素焼結助剤を添加して (a) SRBSN 法又は (b) GPS 法を用いて 1900°C-16hr の条件で焼結した窒化ケイ素の微構造。

Fig. 2 Microstructures of Si₃N₄ sintered at 1900°C for 16 hrs using the (a) SRBSN and (b) GPS methods with 1YS.

文 献

次に、より酸素不純物量の少ない Si 原料 ([O]=0.081 wt%) を用い、粉碎方法を遊星ボールミルよりマイルドな回転ボールミルに変えて、上記と同様な組成を用いて SRBSN 法で焼結体を作製した。上記の検討では完全に緻密化したが、本検討では、YSi₂ の添加によって緻密化と粒成長が著しく阻害されることが確認された。これは、酸素不純物量が減少したことによる液相量の減少が原因と推測される。以上の検討により、YSi₂ は Si₃N₄ 中の不純物酸素を有効に除去する結果、緻密化と粒成長を阻害するという、相反する効果を有し、その結果、熱伝導率の向上が困難であることが判った。今後、SiO₂ 系の液相に代わる低融点の液相を生成する焼結助剤を探索する必要がある。

4. 結論

より低温かつ短時間の焼結による高熱伝導窒化ケイ素セラミックス製造を目的とし、焼結過程で積極的に不純物酸素を奪う“Oxygen getter”として、新規な希土類ケイ化物 YSi₂ を検討した。YSi₂ によって SiO₂ が除去され、粒界相の組成が低融点 SiO₂-Y₂O₃-MgO 系から高融点の Y₂O₃-MgO 系に変化する結果、YSi₂ の添加量を増やすほど焼結が阻害されることが分かった。相対密度の低下が熱伝導率の向上効果を相殺する結果、今回の検討では、YSi₂ 添加による熱伝導率向上効果を明確に確認することができなかった。今後、SiO₂ 系の液相に代わる低融点の液相を生成する焼結助剤を探索する必要がある。

5. 謝辞

本研究は本学エレクトロニクス研究所の 2021 年度科
研費リトライ支援制度により実施したものである。

- (1) T. Naba, “Trends in Silicon Nitride Substrate with High Thermal Conductivity for Power Module,” *J. Ceram. Soc. Japan.*, **47** [1] 38-41 (2012).
- (2) M. Kitayama, K. Hirao, A. Tsuge, K. Watari, M. Toriyama and S. Kanzaki, “Thermal Conductivity of α -Si₃N₄-II. Effect of Lattice Oxygen,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [8] 1985-92 (2000).
- (3) Y. Zhou, H. Hyuga, D. Kusano, Y. Yoshizawa and K. Hirao. “High Thermal Conductivity Silicon Nitride Ceramics,” *Adv. Mater.*, **23**, 4563-67 (2011).
- (4) W. Wang, D. Yao, H. Chen, Y. Xia, K. Zuo, J. Yin, H. Liang, and Y. Zeng, “ZrSi₂-MgO as novel additives for high thermal conductivity of β -Si₃N₄ ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **103** [3] 2090-2100 (2020).
- (5) W. Wang, D. Yao, H. Liang, Y. Xia, K. Zuo, J. Yin, Y.-P. Zeng, “Effect of in-situ formed Y₂O₃ by metal hydride reduction reaction on thermal conductivity of β -Si₃N₄ ceramics,” *J. Euro. Ceram. Soc.*, **40**, 5316-5323 (2020).
- (6) W. Wang, D. Yao, H. Liang, Y. Xia, K. Zuo, J. Yin, and Y.-P. Zeng, “Effect of the binary nonoxide additives on the densification behavior and thermal conductivity of Si₃N₄ ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **103** [10] 5891-5899 (2020).
- (7) W. Wang, D. Yao, H. Liang, “Improved thermal conductivity of β -Si₃N₄ ceramics through the modification of the liquid phase by using GdH₂ as a sintering additive” *Ceram. Int.*, **47**, 5631-5638 (2021).
- (8) W. Wang, D. Yao, H. Liang, Y. Xia, K. Zuo, J. Yin, Y.-P. Zeng, “Enhanced thermal conductivity in Si₃N₄ ceramics prepared by using ZrH₂ as an oxygen getter,” *J. Alloys & Compounds*, **855** [2] 157451 (2021).
- (9) W. Wang, H. Chen, S. Li, D. Yao, K. Zuo, Y. Zeng. “Preparation of Silicon Nitride with High Thermal Conductivity and High Flexural Strength Using YbH₂-MgO as Sintering Additive,” *J. Inorg. Mater.*, **36** [9] 959-966 (2021).
- (10) R. Matsushima and M. Kitayama, “Crystal Phases and Chemical Stabilities of YSi₂ Powders Fabricated from Low and High Purity Si and Y Powders,” *J. Mater. Sci. & Chem. Eng.*, **10** [2] 18-28 (2022).