

窒化ケイ素セラミックスの 高熱伝導化と応用製品

Improvement in Thermal Conductivity of Silicon
Nitride Ceramics and Their Applications

祖父江昌久* Masahisa Sobue
今村寿之* Hisayuki Imamura
手島博之* Hiroyuki Teshima
濱吉繁幸** Shigeyuki Hamayoshi

窒化ケイ素およびサイアロンを含めた窒化ケイ素系セラミックスは、機械強度、靱性ともに高く、従来より構造部材として使用されてきた。しかし、熱伝導率については15～40W/m・K程度のものが大半であったため、用途が限られていた。本研究では、構成要素であるミクロ組織および化学成分が熱伝導に及ぼす影響を検討し、これら因子を制御することにより、120W/m・Kまでの熱伝導率を付与した窒化ケイ素セラミックスを開発した。

Silicon nitrides and sialons have long been used as structural materials due to their high mechanical strength and toughness. But their application has been limited because their thermal conductivity is below 40 W/m・K. Investigation of the effect of their microstructures and constituent elements on thermal conductivity has led to the development of a silicon nitride having thermal conductivity up to 120W/m・K. Effectiveness of this material was discussed on electric and structural component parts.

① 緒 言

窒化ケイ素は Si_3N_4 の化学組成をもち、この組成に対してSiおよびNの一部をそれぞれAlおよびOで置換したセラミックスがサイアロンであるが、両者に厳密な境界はなく、これらを併せて窒化ケイ素質セラミックスとも呼んでいる。窒化ケイ素およびサイアロンは、高硬度、高強度、高靱（じん）性、高耐熱、低熱膨張、などの特徴があるため、高性能構造部材として広く利用されている。しかしその熱伝導率は窒化ケイ素で30W/m・K程度、サイアロンで15W/m・K程度で、各種構造用セラミックスのなかで特に高いとは言えず、用途拡大のため高熱伝導化が望まれている。本研究はこの点に着目した。

最近になって、窒化ケイ素の熱伝導率を高めようとする研究が盛んになり、窒化ケイ素セラミックス中の Si_3N_4 結晶をC軸方向に平行になるように配向したのち、高温高圧でホットプレス焼結した材料では、配向方向のみではあるが150W/m・K程度の高い熱伝導率が得られている^{1),2)}。しかし、この製法は特殊なため製造コストが高くなることから、本研究では窒化ケイ素やサイアロンの製造方法として、一般に量産で採用されている製法を用いることを前提として、高熱伝導化を図ることを検討した。高熱伝導化へのアプローチ、開発材の諸特性および製品への応用について以下に報告する。

② 高熱伝導化へのアプローチ

2.1 結晶型の選定

窒化ケイ素セラミックスは Si_3N_4 結晶とこれを結合する粒界相とで構成されているので、窒化ケイ素の熱伝導率を高めるには、各々の熱伝導率を高める必要がある。まず Si_3N_4 結晶については、結晶型に型および型とがある。図1はこれらの結晶型を図示したものである。 Si_3N_4 結晶は6方晶系で、型ではABCDと複雑に積層した構造をとるのに対して、型ではABABと比較的単純な構造に積層される。結晶型として型の方が単純なため、フォノン散乱を起こしにくく、熱伝導率が高くなることが推測されている。また一部Si原子をAl原子で、N原子をO原子で置換したものがサイアロンで、-サイアロンおよび-サイアロンが知られているが、いずれも元素の置換により格子歪を生じるため、熱伝導率は分低下することが推測されている³⁾⁻⁵⁾。

筆者らが、セラミックスのカタログや文献などの多くの資料から、結晶型および元素の置換の有無と熱伝導率との関連を調査した結果を図2に示す。これより、やはり元素置換のない Si_3N_4 からなる-窒化ケイ素セラミックスで高い熱伝導が得られており、上記推測の妥当性が確認できた。

* 日立金属株式会社 先端エレクトロニクス研究所

** 日立金属株式会社 若松工場

* Advanced Electronics Research Laboratory, Hitachi Metals, Ltd.

** Wakamatsu Works, Hitachi Metals, Ltd.

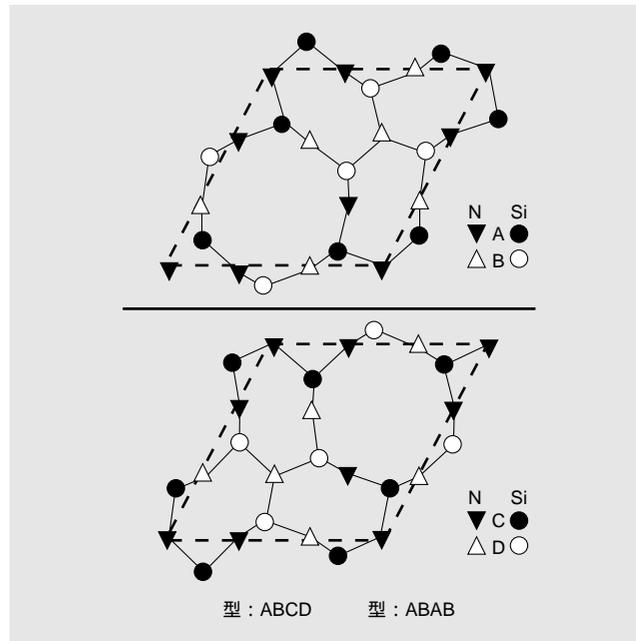


図1 型および型窒化ケイ素の結晶構造
Fig. 1 Crystal structure of α - Si_3N_4 and β - Si_3N_4

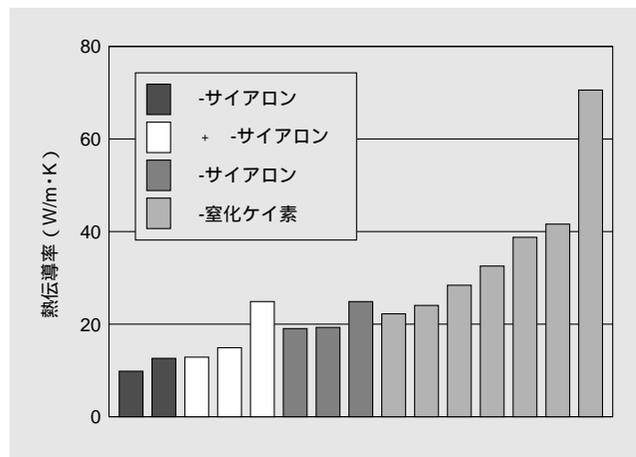


図2 窒化ケイ素およびサイアロンの熱伝導率
Fig. 2 Thermal conductivity of silicon nitrides and sialons

2.2 Si_3N_4 結晶の高純度化

そこで型窒化ケイ素で高熱伝導化を追求することとし、比較材として型サイアロンを同時に焼結して、熱伝導率を比較測定した。結果を図3に示す。

図中に記載したZ値は、型サイアロンの結晶組成を表す式 $\text{Si}_{3-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ で定義され、Z値が高いほどAlおよびOの置換率が高い。図中のセラミックスは焼結助剤を変えている以外は、焼結温度、焼結時間、焼結雰囲気などの製造条件を一定としたもので、Z値により熱伝導率に大きな違いが認められた。Z=0.45のD材では焼結原料にAlNを加えてサイアロン組成に焼結したもので、AlおよびNの置換固溶のため熱伝導率は16W/m·Kと小さいが、Z=0のB材ではこれら元素の固溶を抑制したため、熱伝導率は28W/m·Kにまで向上した。B材は一般には窒

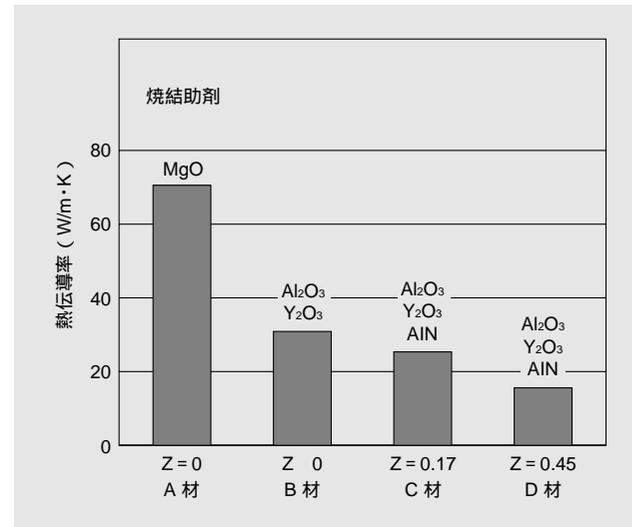


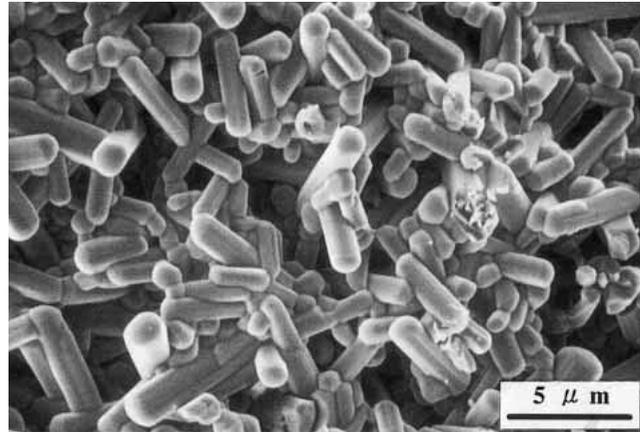
図3 窒化ケイ素、サイアロンのZ値および熱伝導率の関係
Fig. 3 Relation between Z value and thermal conductivity in silicon nitrides and sialons

化ケイ素セラミックスと呼ばれているものであるが、厳密にはその構成要素の Si_3N_4 結晶には微量のAlおよびOが固溶している。これは焼結助剤に Al_2O_3 を用いているためである。 Al_2O_3 の大半は焼結後には粒界相成分となるが、Alのイオン半径がSiのイオン半径に近いため、一部のAlが Si_3N_4 結晶に固溶して熱伝導率を低下させる。

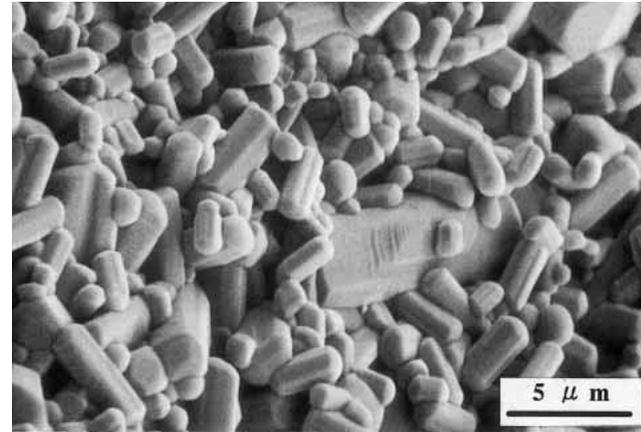
この問題を解決するため、本研究で選択したMgOを焼結助剤に用いて焼結したものがA材で、70W/m·Kまで熱伝導率が向上した。Mgのイオン半径はSiに比較して大きいため、 Si_3N_4 結晶への固溶は少ないと考えられる。MgOは窒化ケイ素の焼結助剤として窒化ケイ素の焼結技術開発の初期に検討されているが、MgOは高温での蒸気圧が高いため焼結密度を上げずらく、また得られる焼結体の高温強度が不十分であったことから、ほかの焼結助剤にとって変わられた経緯がある。しかし、今回高密度焼結技術を開発して再評価したところ、高熱伝導化の点で優れた焼結助剤であることが判明した。

2.3 MgO焼結助剤の利点

焼結助剤としてのMgOの利点には、前記の Si_3N_4 結晶の高純度化に有効であること以外に、次のようなことが考えられた。すなわち、第1に焼結助剤はほかの焼結助剤成分や Si_3N_4 原料粉末に含有される SiO_2 成分および Si_3N_4 成分と固溶してガラス相を形成するが、MgOはガラスの熱伝導率の研究から高熱伝導に寄与する成分として知られている。第2には、他の焼結助剤に比較して、高温での蒸気圧が高いため、低い温度でガラス相を形成しやすい。このため、比較的低温での焼結が可能で、ホットプレス焼結やHIP焼結の必要性がない。すなわち低コスト製造に適する。第3には、MgOは焼結体中に生成する Si_3N_4 の長軸/短軸比、いわゆるアスペクト比を小さくする効果が認められている⁶⁾。高い熱伝導率を得るには、低熱伝導率の粒界相を極力減らすことが重要であるが、アスペクト比が大きいと幾何学的に Si_3N_4 結晶の高密度充填が困難となる。この点MgOが有効と考えられた。図



焼結助剤：1mol% Y₂O₃



焼結助剤：1mol% MgO

図4 -Si₃N₄結晶の成長

Fig. 4 Crystal growth of -Si₃N₄

4に、Si₃N₄粉末に焼結助剤としてMgOおよび比較例としてY₂O₃を添加して加熱したときの結晶成長の例を示すが、MgO添加ではアスペクト比を小さくできることが確認された。

2.4 粒界相量の低減

窒化ケイ素の粒界相の熱伝導率は測定例がなく詳細は不明であるが、少なくともSi₃N₄結晶の1/10以下と推測される。このため高熱伝導化にはこの粒界相を極力少なくする必要がある。図5に、焼結助剤として添加したMgOとSi₃N₄原料粉末に含有されるO量から換算したSiO₂量を加えた値を焼結助剤添加量とし、この焼結助剤添加量と焼結体の熱伝導率との関係を示す。この図から、やはり焼結助剤添加量の減少とともに熱伝導率が高くなること

が明らかとなった。この図で、Si₃N₄原料粉末にO量が少ないものを使用した場合に、全体的に高い熱伝導率が得られ、焼結助剤添加量が1%の場合に120W/m・Kの熱伝導率を得た。O量が少ない粉末で高い熱伝導率が得られた理由については、現在解析中である。ここで得られた窒化ケイ素セラミックスは、いずれも10気圧以下の加圧窒素ガス中焼結で得られたもので、量産性の高いこと以外に、等方性の高いことが特徴である。

③ 開発材の諸特性

本研究で得られた熱伝導率120W/m・Kの窒化ケイ素セラミックスのミクロ組織を、図6に示す。気孔は観察されずほぼ真密度に焼結されている。Alをほとんど含有し

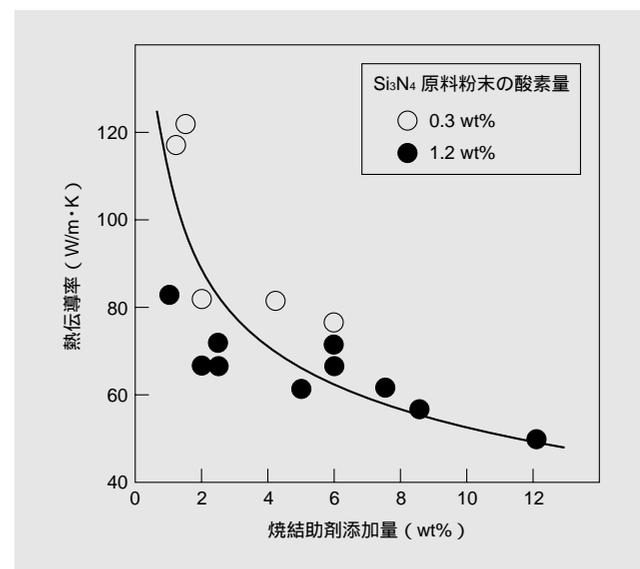


図5 焼結助剤添加量と窒化けい素焼結体の熱伝導率との関係

Fig. 5 Relation between amount of sintering additive and thermal conductivity of sintered silicon nitride body

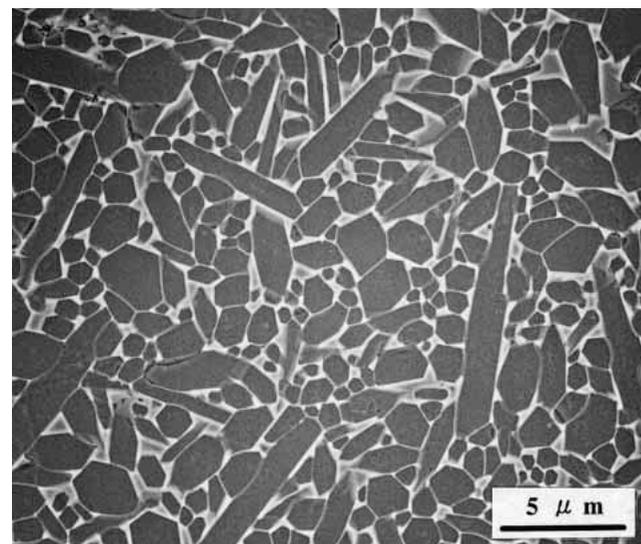


図6 熱伝導率120W/m.kの新開発窒化ケイ素セラミックスのミクロ組織

Fig. 6 Microstructure of newly developed silicon nitride ceramics with thermal conductivity of 120W/m·k

ない $\text{-Si}_3\text{N}_4$ 結晶と、 MgO を含有する粒界ガラス相とで構成されていることは、前述のとおりである。

表 1 に開発材の特性例を示す。熱伝導率が $80\text{W/m}\cdot\text{K}$ のものと $100\text{W/m}\cdot\text{K}$ のものの 2 材質について表示した。焼結体中の Si_3N_4 結晶の寸法を大きくすれば、フォノン を散乱すると考えられる結晶粒界が減少して熱伝導率は高くなるが、一方で強度が必然的に低下する。表中の $80\text{W/m}\cdot\text{K}$ 材の曲げ強度が $100\text{W/m}\cdot\text{K}$ 材より高いのはこのことによる。

⑤ 結 言

窒化ケイ素セラミックスの高熱伝導化と製品への適用について検討し、以下の結論を得た。

- (1) 高熱伝導を得るには、 $\text{-Si}_3\text{N}_4$ 結晶とし、 Al の固溶を抑制することが有効である。
- (2) 焼結助材として MgO を用い、また粒界相量を減じることにより、 $120\text{W/m}\cdot\text{K}$ の熱伝導率を達成できた。
- (3) 開発窒化ケイ素セラミックスは、高強度のため絶縁基板として使用した場合、窒化アルミより高い信頼性が期待できる。
- (4) 開発窒化ケイ素セラミックスは、特に熱衝撃の加わる構造部材に適する。

表 1 新開発高熱伝導窒化ケイ素セラミックスの特性例

Table 1 Typical properties of newly developed high-thermal-conductivity silicon nitride ceramics

	単位	新開発 Si_3N_4		比較材	
				AlN	Al_2O_3
熱伝導率	$\text{W/m}\cdot\text{K}$	80	100	120-170	17
曲げ強度	MPa	900	600	350	250
破壊靱性	$\text{MPa}\cdot\text{m}$	5.9	2.2	2.2	3.5
熱膨張係数 / $\text{RT} - 800$	$10^{-6} / \text{K}$	3.1	4.5	4.5	7.2
体積抵抗率	$\cdot\text{m}$	$> 10^{13}$	$> 10^{13}$	$> 10^{11}$	$> 10^{12}$
誘電率 / 1MHz		7.2	7.8	8.8	10
絶縁耐圧	kV/mm	22	17	17	13

④ 製品への応用

4.1 絶縁基板

開発材の用途としては、パワー半導体モジュールなどの絶縁基板が挙げられる。図 7 に開発材で製造した絶縁基板の外観写真を示す。絶縁基板としては、従来よりアルミナ (Al_2O_3) や窒化アルミ (AlN) が使用されている。表 1 にはこれらセラミックスの特性を比較のため併記した。アルミナは熱伝導率が低く、最近の高発熱密度のモジュールには適用が難しくなっている。また窒化アルミは高い熱伝導率を具備しているが、強度および靱性が小さいため、製造工程でのハンドリングで破損しやすいとか、モジュールの熱サイクルに対応できずクラックを生じやすい、などの問題が指摘されている。これに対して、新開発の窒化ケイ素セラミックスは、窒化アルミに比較して、強度が 1.7 ~ 2.6 倍、破壊靱性が 2.7 倍と高く、これらの問題を解決できる素材として期待できる。開発材は高強度のため板厚を薄くすることができるので、板厚方向の分熱抵抗を小さくでき、また、モジュール構造の簡略化も期待できる。

4.2 構造部品

開発材の別の用途としては、高熱伝導を生かした各種構造部品への適用が可能である。特に急熱急冷時の熱応力を低減できる効果が大きく、耐熱衝撃部材として特徴を発揮できる。各種のアルミ溶湯用部品や鉄鋼製造設備関係としてローラ類などに応用が期待できる。

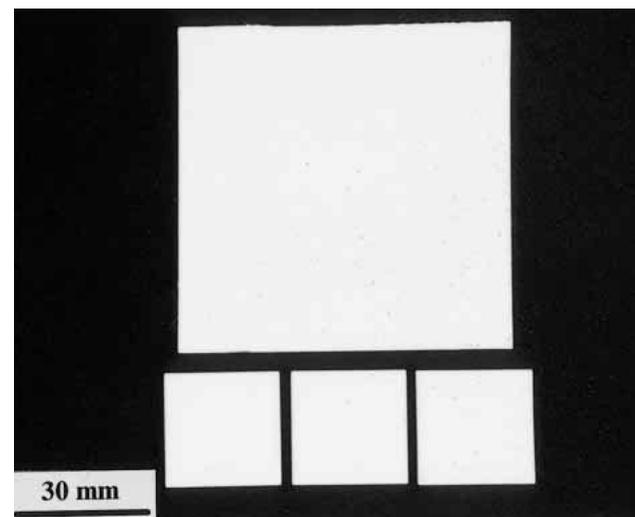


図 7 新開発の高熱伝導窒化ケイ素で製造した絶縁基板

Fig. 7 Dielectric substrates made with newly developed high-thermal-conductivity silicon nitride ceramics

参考文献

- 1) N. Hirosaki, et al.: J. Ceram. Soc. Jpn., 104 (1996), 49
- 2) K. Watari, et al.: J. Mater. Res., 14 (1999), 1538
- 3) S. Hampshire, et al.: Nature, 274 (1978), 880
- 4) 林, ほか: 窯業協会誌, 94 (1986), 61
- 5) 渡利, ほか: 日本セラミックス協会論文誌, 97 (1989), 56
- 6) A. J. Pyzic, et al.: J. Am. Ceram. Soc., 76 (1993), 2737