ラマン分光分析法による窒化ケイ素 HIP 焼結体の構造欠陥の評価

秋宗淑雄・宗像文男・松尾一雄・広崎尚登*・岡本裕介**・御園康仁***

日産自動車(株)総合研究所, 237-8593 横須賀市夏島町 1

*無機材質研究所, 305-0044 つくば市並木 1-1

**ファインセラミックス技術研究組合シナジーセラミックス研究所, 456-8587 名古屋市熱田区六野 2-4-1

*** (株)日産アーク, 237-8593 横須賀市夏島町 1

Raman Spectroscopic Analysis of Structural Defects in Hot Isostatically Pressed Silicon Nitride

Yoshio AKIMUNE, Fumio MUNAKATA, Kazuo MATSUO, Naoto HIROSAKI*,
Yusuke OKAMOTO** and Kouji MISONO***

Nissan Research Center, Nissan Motor Co., Ltd., 1, Natsushima-cho, Yokosuka-shi 237-8593

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

**Synergy Ceramics Laboratory, Fine Ceramics Research Association, 2-4-1, Mutsuno, Atsuta-ku, Nagoya-shi 456-8587

***Nissan ARC, Ltd., 1, Natsushima-cho, Yokosuka-shi 237-8593

Raman spectroscopy was used to analyze the crystal structure of Hot Isostatically Pressed silicon nitride (Si_3N_4 containing 0.5 mol% of Y_2O_3 , 0.5 mol% of Nd_2O_3 and 1 mass% of Si_3N_4 whiskers) to confirm whether microstacking faults occurred in the β -phase due to structural defects in the silicon nitride grains. With this technique, the presence or absence of a $514\text{--}520\text{ cm}^{-1}$ peak confirms whether or not such stacking faults have occurred. For the β -phase alone of orientation-controlled silicon nitride, a large grain diameter and high thermal conductivity were obtained. In contrast, for gas-pressure hot-pressed silicon nitride, the grain diameter was smaller and stacking faults occurred in the β -phase, even though the heat treatment process was performed at the same temperature. It was found that structural defects in the crystal grains caused phonon-impurity scattering, resulting in a decline in thermal conductivity. This indicates that structural defects in the grains must be eliminated to obtain high thermal conductivity. The results of this study suggest that Raman spectroscopy can be an effective technique for conducting structural analyses to determine the presence of such defects.

[Received September 26, 1998; Accepted February 19, 1999]

Key-words : β - Si_3N_4 , Structural defect, Thermal conductivity, Raman spectroscopy

1. 緒 言

β 型窒化ケイ素を出発原料としてガス圧焼結法で高温焼成することにより原料中の大きな窒化ケイ素粒子が選択的に粒成長し、微細な β 型窒化ケイ素マトリックス中に柱状の窒化ケイ素粗大粒が分散する組織が得られる。この焼結プロセスではこれまでに報告されている窒化ケイ素の熱伝導率^{1)~3)}(室温で20~70 W/m·K)に比べ122 W/m·Kという著しく高い値を示すことを見いだした⁴⁾。更に、成長核として窒化ケイ素単結晶を添加し、焼結助剤として Y_2O_3 - Nd_2O_3 系を用いることにより、140 W/m·Kという高い値が得られることが分かった⁵⁾。この結果は、添加された窒化ケイ素ウイスキーが熱伝導の伝達経路の確保に有効に働き、単に粒成長したときに比べ熱伝導の阻害要因としての焼結体中の構造欠陥が減少したものと推定される。

一方、窒化ケイ素の粒成長過程での、添加した窒化ケイ素ウイスキーや粒成長した粒子内の構造欠陥は、材料特性に大きな影響を及ぼすものと考えられる。特に熱的性質においては、結晶構造中の構造欠陥や粒界等が熱伝導の阻害要因として考えられ、既報^{6),7)}では、窒化ケイ素中に存在している構造欠陥を検討するために、熱処理を行った窒化ケイ素粒について構造欠陥の特徴を調査し以下の結論を得た。

(1) β 型窒化ケイ素中には、線欠陥としての転位と積層のずれに起因すると考えられる α 構造が共存する領域が見られる⁶⁾。

(2) 高熱伝導率を発揮する窒化ケイ素粒子内にY, Nd, Si, O, Nからなるオキシナイトライド相が確認された⁷⁾。

以上の結果から、窒化ケイ素中には単純に線欠陥としての転位のみならず、 α 構造等の積層欠陥の共存⁶⁾や酸素の固溶による窒化ケイ素粒子内からの酸素の吐き出しが推測され⁷⁾、粒子内の構造上の欠陥が固相反応、特に粒成長や他の物性に影響を及ぼすことが示唆された。しかしながら、透過型電子顕微鏡(TEM)では高分解能を有する大型装置が必要であったり、試料作製技術が重要となり分析に長時間を要する。

本研究では窒化ケイ素の焼結時の構造欠陥を抑制する製造プロセスを検討することを目的として、焼結及び粒成長状況を変え構造欠陥量が異なると考えられる窒化ケイ素焼結体を試作した。TEMでは確認することが困難な多結晶試料において、試料の調整が平易でショートレンジの構造を特定することが有利なラマン分光と走査型電子顕微鏡(SEM)により、微構造と発生構造欠陥の分析を行った。最後に、本研究で分析した窒化ケイ素材料の高熱伝導化についてまとめた。

2. 実験方法

2.1 試料の作製方法

窒化ケイ素原料は β 型の窒化ケイ素粉末(電気化学工業製, P21FC)に0.5 mol%の Y_2O_3 と0.5 mol% Nd_2O_3 をボールミル(ボール材質は窒化ケイ素)を用いてアルコール中で94 h混合した後、市販の宇部興産製の窒化ケイ素ウイスキー(SN-WS)を1 mass%添加して更にボールミル(ボール材質は窒化ケイ素)で4 h混合後乾燥し、“種結晶混合粉末”を得た。次に“種結晶混合粉末”と水溶性バインダー(ユケン工業製, セラナダー430M)を添加混練した。次に、キャピラリーフローテス

ターを用いて前記混練体を孔径0.5 mm, 孔平行部長さ9.8 mm のノズルから押し出し, 成形体を得た. 成形体を乾燥させた後, 所定の寸法 (40×30×29 mm) に切りそろえ, 400 MPa で静水圧成形を行った⁵⁾.

この成形体を脱脂した後, 0.9 MPa の窒素ガス中で1900°C で4 h 焼結した後, 30 MPa の窒素雰囲気中で2200°C で4 h ずつ合計16 h の熱処理を行い焼結体 “一軸配向材料” を得た. また, 比較材として “種結晶混合粉末” を N₂ ガス0.9 MPa の下, 1950°C で0.5 h のガス圧ホットプレスを行い30 MPa の窒素雰囲気中で2200°C で連続して4 h の熱処理を行い, 焼結体 “ガス圧ホットプレス材料” を得た.

2.2 特性評価及び分析

“一軸配向材料” では押し出し方向に垂直な面と平行方向に試験片を切り出し⁵⁾, JIS R1611による熱拡散率 (α) と比熱 (c) の測定を行い, ($\kappa = \alpha \cdot c \cdot \text{密度}$) 式により熱伝導率を算出した. 次に微構造を SEM にて観察し微構造の解析を行った. 比較の “ガス圧ホットプレス材料” についても同様にホットプレス加圧軸に平行方向と垂直方向に試験片を切り出し熱拡散率と比熱の測定を行い熱伝導率を測定した.

また, α 及び β 型窒化ケイ素粉末, 窒化ケイ素ウイスカー, 一軸配向材料, 及びガス圧ホットプレス材料については, レーザーラマン分光光度計 (日本分光製, NR-1800MB) を用いて 50~1250 cm⁻¹ の波数範囲で測定を行った. ラマン分光法に用いたレーザー種は Ar イオン (励起光源: Ar⁺ レーザー (連続発振タイプ) の488.0 nm の発振線, Spectra Physics 製, 2017型), 対物レンズの倍率は100倍, スポット径は1 μ m であり, 出力は2~7 mW であった. また散乱光の取り込みの有利さを利用するため, 測定は100 μ m 四方内にある10 μ m 以上の径を持つ粒子, 合計4か所を任意に選択して測定した.

Fig. 1. Scanning electron micrographs of Si₃N₄. (A) One directionally aligned hot isostatically pressed Si₃N₄ observed parallel to extruded direction. (B) Gas pressure hot pressed Si₃N₄ observed perpendicular to hot press axis.

3. 実験結果

3.1 焼結体の熱特性と微構造観察

“一軸配向材料” については, 種結晶からの粒子の成長方向の熱伝導率は $\kappa = 162$ W/m·K, 直交方向は $\kappa = 85$ W/m·K となり, 高熱伝導率が得られた. 微構造は, 図1(A)に SEM で観察した組織を示す. 粒子は十数 μ m から数十 μ m の針状粒子が一方向に成長していることが確認された. 一方の “ガス圧ホットプレス材料” については, ホットプレス軸に平行な方向の熱伝導率は $\kappa = 64$ W/m·K, 直交方向は $\kappa = 69$ W/m·K となった. 微構造は, 図1(B)に SEM で観察した組織を示した. 粒子は数 μ m の針状粒子に十数 μ m の少数の粒子が加圧軸と直交方向に成長していることが確認された. 粒子の成長長は高熱伝導率が得られた “一軸配向材料” と比較するとかなり小さく, 熱伝導パスに存在する粒子界面の数やガラス層が多くなっていると考えられる.

3.2 ラマン分光分析結果

ラマン分光分析は窒化ケイ素粉末 α 型及び β 型, 窒化ケイ素ウイスカー, 一軸配向材料の粒子配向方向及びガス圧ホットプレス材料では加圧軸に直交方向の試料を用い, 実験方法記載の顕微ラマン法で行った. 50から1250 cm⁻¹ の波数範囲で測定したラマンスペクトルは図2中に(A)~(E)で示した. 焼結体の試験方法については, 100 μ m 四方内にある10 μ m 以上の直径を持つ粒子, 合計4か所を任意に選択して測定した. 結晶粒界はガラス相, 結晶相を含むと推定されるため解析が困難になるので明確にスポットが粒子内に入る結晶を選択した.

図2(A)に示した α 型窒化ケイ素粉末では261 cm⁻¹ にピークが観測され, 文献⁸⁾記載の α 型窒化ケイ素の特徴ピークである519 cm⁻¹ は観測されなかった. これは粉末粒子表面が酸化され表面に形成された SiO₂ 膜のためバックグラウンドに隠れて明確にできなかったものであり, 波長の異なるレーザー種による研究が必要である. (B)の β 型窒化ケイ素粉末であるがピークは78, 186, 208, 228, 262, 451, 520, 618, 730, 863, 927, 937, 1045 cm⁻¹ にピークが確認された. これらのピークは520 cm⁻¹ を除いて β 型窒化ケイ素材料のラマン分光の結果⁸⁾ と大筋で一致する. (C)は β 型窒化ケイ素ウイスカーであるがピークは78, 185, 207, 228, 450, 618, 731, 862, 926, 937, 1044 cm⁻¹ にピークが確認された. これらのピークは β 型窒化ケイ素のラマン分光の結果⁸⁾ とほぼ一致する.

図2の(D)では “一軸配向材料” であるがピークは183, 205, 222, 351, 729, 812, 862, 907, 925, 1020, 1044 cm⁻¹ にピークが確認された. これらのピークは β 型窒化ケイ素のラマン分光の結果⁸⁾ と大筋で一致する. (E)に示した “ガス圧ホットプレス材料” では182, 205, 222, 353, 453, 519, 729, 863, 927, 1044 cm⁻¹ にピークが観測された. 514~520 cm⁻¹ 付近に文献⁸⁾記載の α 型窒化ケイ素の特徴ピークが観測され α 構造の窒化ケイ素の存在が推測される.

4. 考 察

ラマン分光分析の結果からは α 型窒化ケイ素粉末 (図2のA) では粉末表面が酸化されバックグラウンドが高くなっているため文献記載の514~520 cm⁻¹ のピークは明確に観測できなかったものの, α 型窒化ケイ素粉末のラマンピークと推定される⁸⁾. 一方, β 型窒化ケイ素粉末 (図2のB) では若干の β 型窒化ケイ素 (95%) のピークと α 型窒化ケイ素 (5%) を含むため261~262 cm⁻¹ のピーク及び520 cm⁻¹ のピークが観測された. 一方の β 型窒化ケイ素ウイスカーは完全な β 型窒化ケイ素単結晶であるため514~520 cm⁻¹ にピークは観測され

Fig. 2. Raman spectra of various Si_3N_4 samples.

(A) α - Si_3N_4 powder, (B) β - Si_3N_4 powder, (C) β - Si_3N_4 whisker, (D) One directionally aligned hot isostatically pressed Si_3N_4 , (E) Gas pressure hot pressed Si_3N_4 .

ていない (図2のC)。

焼結体では“一軸配向材料”では261~262 cm^{-1} 及び514~520 cm^{-1} のピークが観測されず、“ガス圧ホットプレス材料”では514~520 cm^{-1} のピークが確認された。この結果から、“一軸配向材料”はほとんどが β 型窒化ケイ素からなり、“ガス圧ホットプレス材料”は結晶粒子の一部に α 型構造が存在していることが示されているといえる。つまり、文献6)から推測されるように、“ β 型窒化ケイ素中には、線欠陥としての転位と積層のずれに起因すると考えられる α 構造が共存し520 cm^{-1} 付近のピークとして観測された”と推測される。

このように本研究で用いたラマン分光分析によると、結晶粒子内に存在する積層欠陥に起因する粒子内の構造変化を確認することが可能となり、均一な結晶相であるかを確認できる有力な分析方法となりうることを示したものである。

最後に、成形及び焼結プロセスを経て形づくられた窒化ケイ素の微構造及び結晶構造と熱伝導率の関連性を整理して検討する。窒化ケイ素の熱伝導率は平井ら¹⁾が酸化物セラミックスと比較して格段に高いことを示した。最近になり微構造の制御技術の発展により、焼結助剤量を1 mol%に低減しても窒化ケイ素を焼結できる技術が開発され、結晶粒界での熱の散乱を少なくすることで熱伝導率が格段に向上できた^{4),5)}。これは平均結晶粒子径を大きくし、平均結晶径の1/2乗に比例するGoldsmidとPenn⁹⁾の理論に沿ってフォノンの平均自由行程より数百倍にすること及び熱の移動中に横切る二粒子界面を少なくすることで高熱伝導率が得られることを示している^{4),5)}。本実験で得られた一軸配向材料 (配向方向 $\kappa=162 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) の結晶構造はラマン分析から β 型窒化ケイ素単独と考えられ、上記の二粒子界面の減少機構と窒化ケイ素粒子内の構造欠陥 (β -

α 構造の共存粒子) の除去が有効に働いたものと考えられる。比較ガス圧ホットプレス材料では、結晶粒子が細かいこと (二粒子界面が多い) と結晶粒子の中に β - α 構造の共存が示唆された。これは、ガス圧ホットプレス焼結では加圧中に粒成長を起こさせるため、積層欠陥が多く発生し、続く4hの熱処理では欠陥が解消されていないことが推測される。これらの結果からは、粒成長時に発生する構造欠陥が粒子内のフォノン散乱を起こし熱伝導率の向上が阻まれ熱伝導率が低い値のままでであると推定された⁶⁾。特に α 構造の共存は窒化ケイ素粒子の中でフォノン-不純物散乱を起こし、熱伝導率を下げる原因となるものであると推測される。結晶粒径と α 構造等の構造欠陥の熱伝導率へのそれぞれの寄与率については今後の研究が必要である。

5. まとめ

焼結方法の異なる窒化ケイ素 (Y_2O_3 0.5 mol%, Nd_2O_3 0.5 mol%, Si_3N_4 ウィスカー 1 mass% 含有) の構造欠陥解析にラマン分光分析法を用い、窒化ケイ素粒子内の構造欠陥に起因する β 相中の積層欠陥の生成の有無を確認できた。それは、520 cm^{-1} 付近のピークの有無が α 構造の生成の有無を意味し、結晶粒子内の構造欠陥によるフォノン-不純物散乱に影響し熱伝導率の低下に関係していると考えられる。高い熱伝導率を得るためには粒子の粗大化ばかりでなく、構造欠陥をなくすることが必要であり、ラマン分光分析が有力な分析方法となりうることが分かった。

一軸配向材料 ($\kappa=162 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) の結晶構造はラマン分析から β 型窒化ケイ素単独と考えられ、種結晶から積層欠陥を引き起こさずに粒成長できたものである。その結果、二粒子界

面の減少による高熱伝導率化機構に加えて熱伝導の阻害要因（構造欠陥）を取り除いた結果、高熱伝導が得られたと考えられる。

謝 辞 本研究の一部はは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、新エネルギー産業技術総合開発機構（NEDO）の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) K. Hayashi, S. Tsujimoto, T. Nishikawa and Y. Imamura, *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, **94**, 595-600 (1986) [in Japanese].
- 3) K. Watari, Y. Seki and K. Ishizaki, *J. Ceram. Soc. Japan* (*Seramikkusu Ronbunshi*), **97**, 56-62 (1989) [in Japanese].
- 4) N. Hirotsaki, Y. Okamoto, M. Ando, F. Munakata and Y. Akimune, *J. Ceram. Soc. Japan*, **104**, 49-53 (1996) [in Japanese].
- 5) Y. Okamoto, N. Hirotsaki, M. Ando, F. Munakata and Y. Akimune, *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**, 631-33 (1997) [in Japanese].
- 6) F. Munakata, C. Sato, N. Hirotsaki, M. Tanimura, Y. Akimune, Y. Okamoto and Y. Inoue, *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**, 858-61 (1997) [in Japanese].
- 7) F. Munakata, C. Sato, N. Hirotsaki, M. Tanimura, Y. Akimune and Y. Inoue, *J. Ceram. Soc. Japan*, **106**, 441-43 (1998) [in Japanese].
- 8) N. Wada, S. A. Solin, J. Wong and S. Prochazka, *J. Non-Cryst. Solids*, **43**, 7-15 (1981).
- 9) H. J. Goldsmid and A. W. Penn, *Phys. Lett.*, **27A**[8], 523-24 (1968).