品川技報 2017 №60 抜刷

# SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

## 品川ファインセラミックス株式会社
## 「窒化ケイ素/窒化ホウ素複合セラミックスのアトマイズノズルへの適用」

## Shinagawa Fine Ceramics Co., Ltd.
## "Application of Silicon Nitride / Boron Nitride Composite Ceramics to Atomizing Spray Nozzle"

牧　谷　　敦　　佐々木　王　明
Atsushi MAKIYA　　Kimiaki SASAKI

品川技報

品川リフラクトリーズ株式会社
SHINAGAWA REFRACTORIES CO.,LTD.

# 品川ファインセラミックス株式会社
# 「窒化ケイ素/窒化ホウ素複合セラミックスのアトマイズノズルへの適用」

# Shinagawa Fine Ceramics Co., Ltd.
# "Application of Silicon Nitride / Boron Nitride Composite Ceramics to Atomizing Spray Nozzle"

牧　谷　　敦[*1]　　佐々木　王　明[*2]
Atsushi MAKIYA　　Kimiaki SASAKI

## 要　旨

当社は，アトマイズノズル用材料として，窒化ケイ素（$Si_3N_4$）と窒化ホウ素（h-BN）の複合セラミックス（SNB）を提案している。SNBは，h-BN（以下，BNと称す）に由来する優れた耐熱衝撃性を有し，混合比率を変えることで特性を自由にコントロールすることができる。

従来のBNの代わりに粒子径50nmの超微細BNをSNBに適用すると，耐熱衝撃性がさらに向上し，少ない添加量でも高い耐熱衝撃性を維持することができる。BN添加量の減量は，相対的に$Si_3N_4$が増えるため，SNBの耐食性改善に繋がり，高耐用性アトマイズノズルの供給が可能になる。

## Abstract

We have been proposing SNB, which is a composite ceramic consisting of silicon nitride ($Si_3N_4$) and boron nitride (h-BN), as a material for metal atomizing spray nozzles. SNB has superior thermal shock resistance which can be controlled by changing the amount of h-BN (BN) because of excellent thermal spalling resistance of BN. The thermal shock resistance of SNB was improved by using ultra-fine BN powder of 50nm in diameter instead of conventional BN powder. Thus, the amount of BN in the SNB could be reduced in terms of thermal shock resistance. Reduction in the amount of BN, in other words, increase in $Si_3N_4$, improves corrosion resistance. Thus, improvement in SNB corrosion resistance for metal atomizing spray nozzles without deterioration in thermal shock resistance is possible.

## 1.　はじめに

半導体集積回路等の微細配線を形成するスパッタリングターゲット材は金属微粉末のホットプレス焼結等により製造される。出発原料となる金属微粉末はアトマイズ法と呼ばれる溶融金属を噴霧・凝固させる方法により製造される。また高品質金属粉末は均一な粒径からなることが求められる。溶融金属を噴霧する際，アトマイズノズルと

## 1.　Introduction

Sputtering target materials for forming the fine wiring used in semiconductor integrated circuits are produced by hot pressing fine metallic powders. These metallic powders are produced by an atomization method, that is, molten metal spraying followed by rapid solidification. For high quality metallic powders, uniform particle size is one of the important characteristics.

*1 品川ファインセラミックス㈱ 岡山事業所 開発室長　Assistant manager, Okayama Works, Shinagawa Fine Ceramics Co., Ltd.
*2 品川ファインセラミックス㈱ 代表取締役社長　President, Shinagawa Fine Ceramics Co., Ltd.

Table 1 Properties of SNB series and SSN

| Properties | Unit | $Si_3N_4$ | $Si_3N_4$ / BN composite | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Codes | | SSN | SNB1 | SNB2 | SNB3 | SNB4 |
| BN content | % | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 |
| Bulk density | $g/cm^3$ | 3.2 | 2.2 | 2.0 | 1.8 | 1.6 |
| Open porosity | % | 0 | 10 | 20 | 25 | 30 |
| Flexural strength | MPa | 590 | 320 | 120 | 80 | 60 |
| Thermal expansion coefficient | $\times 10^{-6}$ $K^{-1}$ | 3.2 | 3.1 | 2.9 | 2.6 | 2.5 |
| Thermal conductivity | W/(m•K) | 21 | 16 | 15 | 14 | 12 |
| Thermal Shock resistance ΔT | K | 600 | 650 | 800 | 850 | 900 |
| Corrosion resistance index | — | — | 100 | 76 | 66 | — |
| Machinability | — | × | × | ○ | ○ | ○ |

×：No good ○：good

呼ばれるセラミックス製のノズルが常用されているが，高品質金属粉末を得るには，アトマイズノズルが熱衝撃によって破壊されないこととノズル径拡大が生じないことが挙げられる。当社は，アトマイズノズル用材料として窒化ケイ素/窒化ホウ素複合セラミックス（SNB）を提案し，市場へ供給してきた。本材料は，窒化ケイ素（$Si_3N_4$）の有する高温強度，耐食性と窒化ホウ素（BN）の有する耐熱衝撃性を兼ね備えたセラミックスであり，Table 1 に示すように，窒化ケイ素と窒化ホウ素の混合比率を自由に変えることにより，強度及び耐熱衝撃性を制御出来る特徴がある[1)]。BN含有量の増加と伴に耐熱衝撃性は向上し，$Si_3N_4$含有量の増加と伴に耐食性は向上する傾向にある。SNBセラミックスは優れた耐熱衝撃性を示し，好評である一方で，さらなる耐食性の改善が要求されている。

本報告では，従来BNに代えて超微細BNを使用したSNBセラミックスの品質を紹介し，特に耐熱衝撃性及び耐食性の特長について記述する。

## 2. 超微細BN

BNは，柔らかく優れた耐熱衝撃性と溶融金属に対する難濡れ性を示すことから単独組成での使用に加えて他の硬質セラミックス材料と複合化させることで，マシナブル性を付与することができる材料である。また，高い熱伝導率を有するため，放熱樹脂用のフィラーとしても有望な材料である。

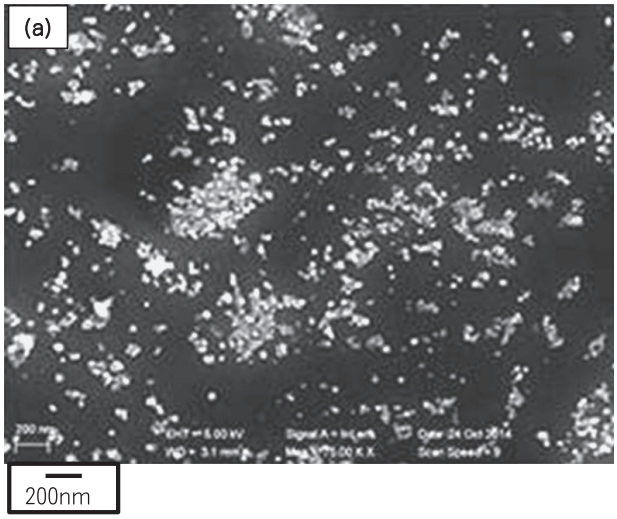
近年，粒子径50nmの超微細なBN粒子を製造す

Since molten metal is sprayed through ceramic atomizing spray nozzles, resistance to thermal shock fracture and enlargement of aperture is necessary to obtain high quality metallic powder production. We have been proposing and supplying silicon nitride / boron nitride composite ceramics (SNB) as an atomizing spray nozzle material. This material has the superior high temperature strength and corrosion resistance of silicon nitride ($Si_3N_4$) and superior thermal shock resistance of boron nitride (BN). As shown in Table 1, the strength and thermal shock resistance of this material are controllable by changing the amount of BN[1)]. The thermal shock resistance was evaluated by the maximum temperature difference at which the water-quenched specimen maintains its initial strength. This is the critical fracture temperature difference (ΔT) regulated in JIS R 1615. While the thermal shock resistance is improved with increasing BN content, corrosion resistance tends to be improved with increasing $Si_3N_4$ content. Although SNB ceramics, that have excellent thermal shock resistance, are popular in some applications, further improvement of corrosion resistance was required.

This paper reports the qualities, especially thermal shock resistance and corrosion resistance, of SNB ceramics developed by using ultra-fine BN powder instead of conventional BN powder.

るプロセスが開発され，樹脂との複合化が報告されている[2)]。この超微細BN／樹脂複合体は，従来材に比べて２倍の熱伝導率を示す。さらに従来材の熱伝導率レベルを維持したままBN含有量を減量出来る可能性も見出されている。

SNBセラミックスに超微細BNを適用できれば，少ない含有量でも従来の高い耐熱衝撃性，耐食性を実現できる可能性がある。Fig.1に超微細BN原料のSEM観察像と原料形態を示す。50nm程度の粒子が凝集体を形成することなく分散している。また原料形態はアルコール中にBN粒子が分散している状態であり，他の原料との混合は容易であることが理解できる。



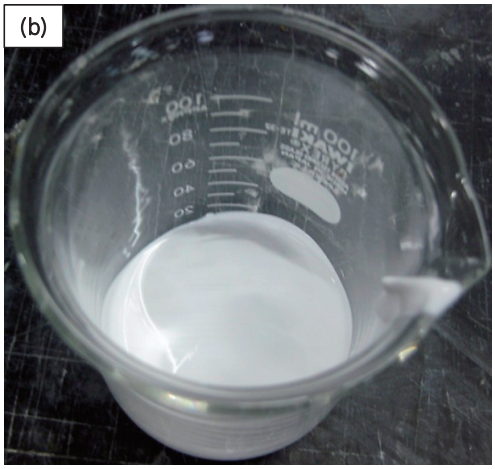




Fig.1　Photograph of ultra-fine BN (a) SEM image and (b) commercial appearance.

## 2.　Ultra-fine BN Powder

BN is a soft substance exhibiting excellent thermal shock resistance and non-molten metal wetting properties. Thanks to these desirable properties, BN is used not only as a raw material of single composition ceramics but also as an additive for hard ceramic materials in order to improve machinability. Moreover, it is also a promising material as a filler in heat sink resin because of high thermal conductivity of BN material.

Recently, resin / BN composite, which includes 50nm ultra-fine BN powder obtained through newly developed manufacturing process, was reported[2)]. It was said that thermal conductivity became twice that of conventional resin / BN composite. That means that less amount of BN is needed to obtain equivalent thermal conductivity material.

Thus, it is expected that utilization of ultra-fine BN for SNB permits the production of high thermal shock resistance, high corrosion resistance SNB containing less BN. Figure 1 shows a SEM micrograph and appearance of ultra-fine BN. Approximately 50nm particles are well-dispersed without aggregation. Since the dispersion medium was alcohol, the suspension can be easily mixed with other raw materials.

## 3.　Characteristics of SNB Ceramics Containing Ultra-fine BN Powder

### 3. 1　General properties and thermal shock resistance

Table 2 shows the properties of SNB ceramics containing ultra-fine BN particles. While the bulk density and bending strength decreased with the increase in BN content from 10mass% to 30mass%, all values exceeded 150MPa. That is considered to be sufficient. Thermal shock resistance was improved with increasing BN content. The critical fracture temperature difference (ΔT) of SNB3F containing 30% BN reached 900K. As compared with Table 1, ΔT was improved by 50K by using ultra-fine BN due to the increase in thermal conductivity. This result indicates that the thermal shock resistance was maintained with a smaller

Table 2 Properties of SNB ceramics containing ultra-fine BN as a raw material

| Properties | Unit | $Si_3N_4$ / ultra-fine BN composite | | |
|---|---|---|---|---|
| Codes | | SNB1F | SNB2F | SNB3F |
| BN content | % | 10 | 20 | 30 |
| Bulk density | $g/cm^3$ | 2.4 | 2.0 | 1.9 |
| Open porosity | % | 10 | 20 | 23 |
| Flexural strength | MPa | 269 | 162 | 155 |
| Thermal expansion coefficient | $\times 10^{-6}\ K^{-1}$ | 3.1 | 2.8 | 2.6 |
| Thermal conductivity | W/(m・K) | − | 18 | 18 |
| Thermal Shock resistance ΔT | K | 700 | 850 | 900 |

## 3. 超微細BNを使用したSNBセラミックスの材料特性

### 3. 1 一般物性及び耐熱衝撃性

Table 2に超微細BNを使用したSNBセラミックスの材料特性を示す。耐熱衝撃性評価はJIS R 1615に準拠して行い，試験片に水中急冷による熱衝撃を加え，強度劣化を示さない熱衝撃温度差を求めた。BN含有量を10mass%から30mass%へ増加させることにより，かさ密度と曲げ強度は低下するが，30mass%の添加でも曲げ強度は150MPa以上である。耐熱衝撃性はBN含有量とともに向上し，30mass%ではΔT（熱衝撃温度差）= 900を示す。Table 1と比較すると，超微細BNを使用することにより，SNBセラミックスの熱伝導率は向上し，それにともない耐熱衝撃性も50K程度向上する。これは少ないBN添加量でも耐熱衝撃性を維持できることを示唆している。例えば，従来材のSNB3（BN=30%）の耐熱衝撃性はΔT=850Kであるが，超微細BNを使用した場合，BN添加量20%でも同様の耐熱衝撃性を達成できる。つまり超微細BNを適用することにより，10%のBN添加量低減が可能となる。

Fig.2に超微細BN使用SNB3Fの微構造を示す。比較のため，従来BNを使用して作製した材料の微構造も併記する。BN含有量は30%であるので，どちらの微構造も多孔質であり，平均気孔径は170nm程度である。明確な違いとして，従来材料では数十μm程度の凝集体が観察されるが，超微細BN使用材料の微構造は均一であり，大きな凝集体は観察出来ない。この均一な組織は，明らかに耐熱

amount of BN. For example, although the ΔT of conventional material SNB3 (BN = 30%) was 850K, the same ΔT could be achieved for SNB2F (BN = 20%), which contained ultra-fine BN. Consequently, BN content could be reduced in 10% by using ultra-fine BN.

Figure 2 shows the microstructure of SNB3F with containing ultra-fine BN. For comparison, it also shows microstructure of SNB3 using conventional BN. Since the BN contents of both are 30%, both microstructures are porous and the average pore size was evaluated to be approximately 170nm. As can be clearly recognized in the microstructures, aggregates the size of several 10μm can be observed in the conventional material. However, the microstructure of SNB3F, containing ultra-fine BN, is so uniform that large aggregates are not observed. This homogeneous structure clearly contributes to the improved thermal shock resistance.

### 3. 2 Corrosion resistance

Figure 3 shows the result of a corrosion test performed by crucible method. SNB materials containing 20% ultra-fine BN and 20% and 30% conventional BN were used as specimens on which 20mm in diameter 35mm in depth cavities were created. Fe−Co alloys were put in the cavities as a corrosion agent followed by melting at 1720℃ for 4h in an argon gas flow. After the test, the cut surfaces of the post-corrosion test samples were observed. Each sample was corroded by the alloy. The corrosion degree was quantified by the corrosion area defined as changes in the cross-sectional area of the cavities before and after the corrosion test. In

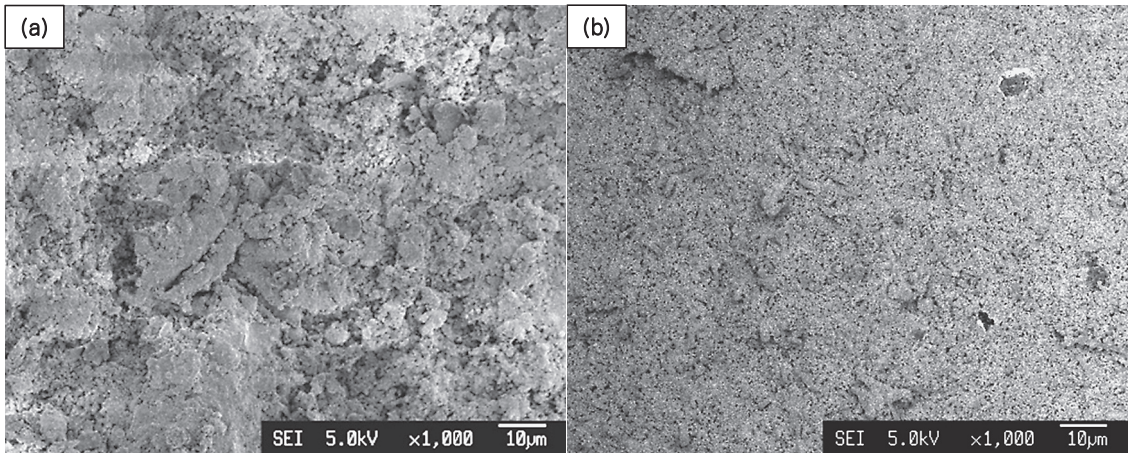



Fig.2 Microstructure of SNB3 with conventional BN particles(a) and SNB3F with ultra-fine BN particles(b).

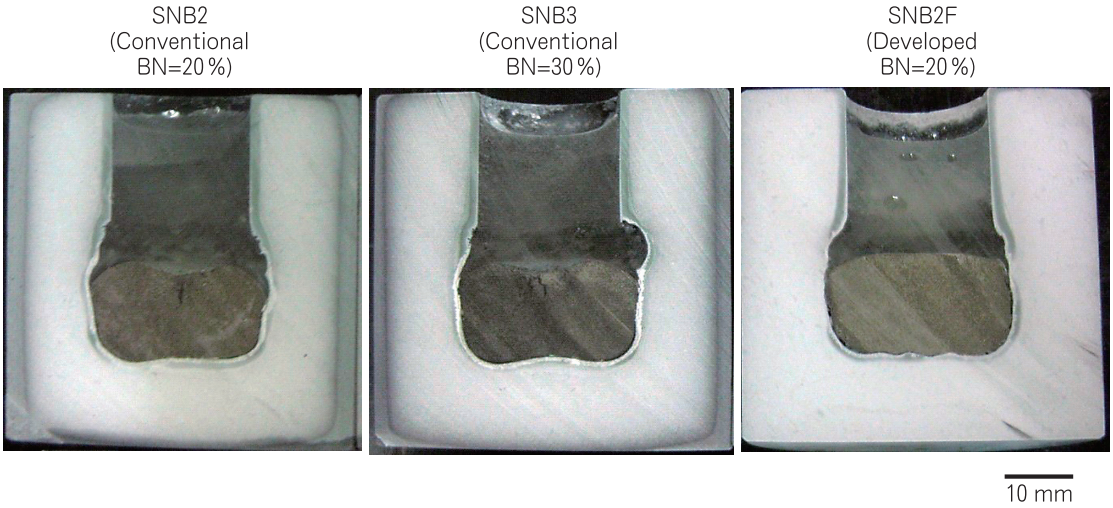



Fig.3 Cut surface of SNB series sample after corrosion test with molten metal.
The photo on the left shows SNB2 with conventional 20% BN, on the middle SNB3 with conventional 30% BN, and on the right SNB2F with 20% ultra-fine BN.

衝撃性の向上に寄与すると思われる。

### 3. 2 耐食性

Fig.3にるつぼ法により行った侵食試験結果を示す。供試試料は超微細BN添加量20%と従来BN添加量20%，30%を用いた内径20mm深さ35mmのるつぼである。侵食剤にFe-Co合金を用いて，Ar雰囲気中，1,720℃×4hの条件で溶融し，試験後，るつぼを切断し，断面観察を行った。いずれの試料も合金による侵食を受けて溶損しており，試験前後の断面面積の変化量を侵食面積として，耐食性の指標とした。従来BNを使用した試料の場合，侵食面積は，BN=20%で132mm$^2$，BN=30%

the case of SNB containing conventional BN, the corrosion areas were 132mm$^2$ and 152mm$^2$ for the samples of BN = 20% and BN = 30%, respectively. The corrosion tended to increase, reflecting the fact that porosities of the samples increased with increasing BN content. On the other hand, the corrosion area of the samples containing 20% ultra-fine BN was 125mm$^2$, which is slightly superior to that of the conventional material containing an equivalent amount of BN.

As previously mentioned, the thermal shock resistance is improved by using ultra-fine BN,

で152mm²であった。BN含有量の増加にともない気孔率が増加することを反映して侵食量が増大する傾向にある。一方，超微細BNを使用した試料では，BN=20%で125mm²であり，同含有量の従来材料と比較して，同等か，僅かながら耐食性は改善している。前述した様に超微細BNを使用することにより耐熱衝撃性は向上し，BN添加量を10%程度減量できる。耐熱衝撃性ΔT=850Kに着目すると，超微細BNを20%含有したSNB2Fセラミックスは，従来のSNB3セラミックス（BN=30%）に相当する。これらを比較すると，超微細BN使用材料は従来材料に対して，18%程度の耐食性向上が見られる。

アトマイズ法では，溶融金属がノズル内を通過し噴霧されるため，ノズル内径は著しい溶損を生じる。ノズル内径は製品である金属粉末の粒径を制御する重要な因子であるので，使用中の内径拡大抑制が求められており，材料の耐食性改善の要求は根強い。

超微細BNの使用は，SNBセラミックスの耐食性改善に有効な方法である。

## 4. まとめ

当社は，優れた耐熱衝撃性を有するSNBセラミックスを各種耐熱部材として提供してきた。本報では，アトマイズノズル用材料としての活用をターゲットにして超微細BNを使用したSNB材料の材料改質を試みた。

(1) 超微細BNを使用することにより，従来材料と比較して耐熱衝撃性ΔTは50K向上する。
(2) 従来よりもBN含有量を10%低減しても耐熱衝撃性は低下しない。
(3) 超微細BNを用いることにより，SNB材料の優れた耐熱衝撃性の維持と，BN含有量の減量が可能になり，SNBシリーズの耐食性向上が得られた。

and amount of BN can be reduced by 10% in terms of thermal shock resistance. For instance, ΔT of SNB2F containing 20% ultra-fine BN was 850K. That is equivalent to that of conventional SNB3 (BN = 30%). Comparing SNB2F and SNB3, it was clearly shown that the corrosion resistance is improved by 18% without deterioration in thermal shock resistance by using ultra-fine BN.

In the atomization process of fine metal, the inner area of the atomized nozzle is significantly corroded due to the flow and spraying of molten metal. The inner diameter of the nozzle is important for controlling particle size of metal powder. Therefore, suppression of inner diameter enlargement during use is required and the improvement in the corrosion resistance is strongly required for the material.

The use of BN ultra-fine powder is an effective method for improving the corrosion resistance of SNB ceramics.

## 4. Summary

We have been providing SNB ceramics as heat-resistant materials, which show excellent thermal shock resistance. This paper described the improvement of SNB material properties, using ultra-fine BN powder, and application as an atomizing spray nozzle.

(1) By using ultra-fine BN powder as a raw material of SNB ceramics, the critical fracture temperature difference, ΔT, was improved by 50K compared to conventional materials.
(2) There was no deterioration in thermal-shock-resistance even when the BN content was reduced by 10%.
(3) Consequently, it is possible to maintain excellent thermal shock resistance of SNB ceramics with less BN. The improvement of corrosion resistance of the SNB series was a result of using ultra-fine BN.

### References

1） A. Makiya, M. Yoshikawa and K. Sasaki : Shinagawa Technical Report, **56** 125-129 (2013).
2） Y. Tominaga, K, Sato, D. Shimamoto, Y. Imai, Y. Hotta : Ceramics International, **41** [9] 10512-10519 (2015).