

超微粒子窒化アルミニウム粉末の焼結

野村 茂 男^{*1} 安井 大 介^{*2} 持田 徹^{*2}
 澤田 豊^{*3} 篠崎 和 夫^{*1} 水谷 惟 恭^{*1}

Sintering of Ultra-fine Aluminum Nitride Powder

Shigeo NOMURA^{*1} Daisuke YASUI^{*2} Toru MOCHIDA^{*2}
 Yutaka SAWADA^{*3} Kazuo SHINOZAKI^{*1} Nobuyasu MIZUTANI^{*1}

Low temperature sinterability of AlN powders with different particle sizes was examined using Y_2O_3 as a sintering additive. Samples used in this paper were plasma nitridation AlN with $0.09\mu\text{m}$, metal nitridation AlN with $1.2\mu\text{m}$, and carbothermal reduction and nitridation with 0.7 and $2.0\mu\text{m}$ in diameter. Fine powder with higher specific surface area showed higher sinterability at relatively low sintering temperature. Plasma nitridation powder showed excellent sintering behavior with 90% of theoretical density of AlN at 1600°C . No liquid phase formation was observed in the sample sintered between 1400 and 1700°C with addition of Y_2O_3 . Processing parameters, i.e., solvent kinds for mixing or amount of binder addition strongly affected the sinterability of AlN in the case of plasma nitridation powder. Low temperature sintering without liquid phase formation needs careful powder processing to control the agglomeration and oxygen contents.

1. 序論

窒化アルミニウム (AlN) は、高熱伝導性と高い電気絶縁性をあわせ持つことから半導体用の放熱基板材料として利用されている。AlNは Y_2O_3 やCaOを助剤として $1800\sim 1900^\circ\text{C}$ という温度で焼結される。この温度は代表的なセラミックス基板材料であるアルミナ系のセラミックスに比べて 200°C 程度高温であり、従来の基板製造プロセスとの整合性や基板内部に導体配線を同時焼成する場合の金属材料の選択等に問題がある。

AlNに助剤を添加し焼結すると助剤がAlN粒子の表面に存在する不純物酸素 ($Al(OH)_3$ あるいは Al_2O_3) と反応し、 1800°C 程度の温度で液相を生成し液相焼結の機構で急激に焼結が進むことが知

られている¹⁾。不純物酸素、助剤の複合添加等により液相生成温度を大幅に低下するプロセスも開発されている²⁾。

一方、AlN原料粉の粒径を小さくすることで焼結温度が低下することも知られている²⁾。その詳細な機構には不明な点が多いが、液相焼結機構ではなく固相焼結で説明できるともいわれている。AlNの超微粉を製造する方法は、(1) 微粉 Al_2O_3 の炭素還元窒化³⁾、(2) Al含有有機金属化合物の窒化⁴⁾、(3) プラズマ合成⁵⁾ に大別され、それぞれに特徴がある。最も微粉が得られるのはプラズマ法である。工業的には炭素還元窒化が比較的確立しており、(2)、(3)は多少高コストの製法であろう。

AlN超微粒子を用いた低温焼結に関する報告の中で、馬場ら⁶⁾は焼結助剤として YF_3 を用いて 1400°C でほぼ理論密度に近い焼結密度を報告している。元木ら⁵⁾はプラズマ法超微粒子に YF_3 を

*1 東京工業大学無機材料工学科

*2 本学工業化学科卒研究生

*3 本学工業化学科、助教授

1995年10月9日受理

添加すると、1400℃で密化し、熱伝導率も200W/m・Kが得られることを報告している。橋本ら⁴⁾は多核複合化合物からAlN超微粒子を合成し、Y₂O₃を添加し1700℃で粒界相（Al₂O₃とAl-Y-O系化合物）とAlNとの反応を見いだしている。AlN粉末の低温焼結に関しては助剤との組み合わせで多くの研究がなされているが、微粒子AlNに限っての研究例はあまり多くはない^{7,8)}。

本報告ではプラズマ窒化AlNを含む比較的微粒で粒径の異なるAlN粉末を用いて、焼結助剤Y₂O₃を添加し低温焼結におよぼす粒径の効果を明らかにすることを目的とした。

また、微粒子になるほど粉末プロセスが重要になることから、最も微細なプラズマ粉を用いてバインダ種、添加量を変化し、プロセスの影響を検討した。

2. 実験

全体の実験フローを図1に示す。

2-1 原料

粒径の異なる4種類のAlN粉末、A：高周波熱錬製Plasma Fine、B：日本軽金属製ニッケイサーマルトップES10、C：旭化成製AlN、D：徳山曹達製F-gradeを用いた。各原料の製法、粒径、不純物量等を表1に示す。原料Aはプラズマ窒化法によって得られた粉末で他の粉末に比べて非常に微細な割には比較的酸素量が少ない。比表面積値から球状粒子として計算した粒径と実測粒径は必ずしも一致していないが、傾向としてはB、C、

表1 窒化アルミニウム原料粉の特性

試料	製法	粒径* μm	比表面積* m ² /g(μm ²)	O wt%	不純物 ppm	
					Si	Fe
A	プラズマ窒化	0.08	23.2 (0.08)	2.4	47.5	30.8
B	還元窒化	0.7	9.0 (0.2)	3.4	80	40
C	金属窒化	1.2	6.0 (0.3)	1.4	280	10
D	還元窒化	2.0	3.4 (0.8)	1.6	10	<10

*:カタログ値, #:比表面積から計算

Dの順に粒径が大きくなっている。

2-2 混合試料の作成

粒径の異なる4種類のAlN粉末に2wt%のY₂O₃（信越化学製：SU、平均粒径0.87μm）を添加した。その際、AlNが酸化されるのを防ぐため、一連の作業は五酸化二リンで水分を除去して湿度1.3%以下（用いた湿度計の測定限界以下）にしたN₂充填グローブボックス中で行った。ボールミルにはプラスチックミルおよびアルミナボールを用いた。混合はブタノール（和光純薬製）を用いた湿式で、4時間行った。混合スラリーはロータリーエバポレーターで乾燥後、（粉末）：（バインダー：中京油脂製セルナ#373）：（溶媒：トリクロロエチレン）を重量比で2：1：1となるように添加し、再びロータリーエバポレーターで乾燥した。乾燥した粉末は#100のふるいを通した。

超微粉Aに対する一連のセラミックプロセスの影響を見るために、混合時の溶媒種（ブタノールまたはヘキサン）および添加バインダ量を変えた混合粉末（粉末重量1に対してバインダを0、1/2、1添加）を作成した。

2-3 成形・焼結

混合粉末を10mmφの金型を用いて、0.5および1.2ton/cm²の一軸加圧成形により成形した。この際にも試料を酸素および水分に触れさせないように注意した。成形体はN₂雰囲気中700℃で3時間脱バインダし、カーボン還元雰囲気の影響のないN₂中（常圧）で焼結した。焼結炉はLaCrO₃発熱体を用いており、窒素ガスは800℃に加熱した窒化チタン粉末を通過し不純物酸素を十分取り除いている。焼結温度は1400、1500、1600および

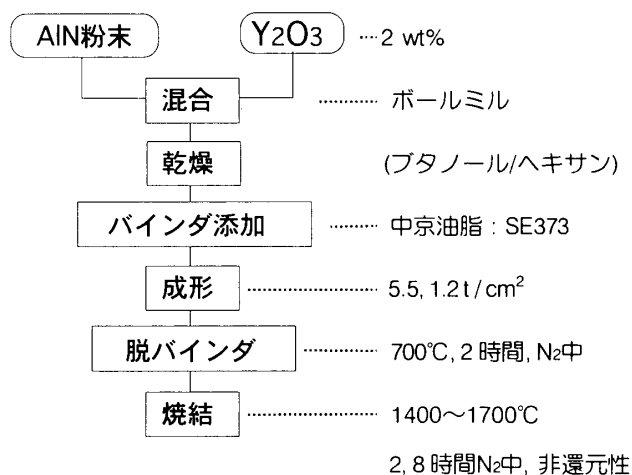


図1 実験フローシート

1700°Cの各温度で、0.5ton/cm²で成型した試料については2時間、1.2ton/cm²で成型した試料については8時間、それぞれ焼結した。

2-4 評価

酸素分析は原料粉および脱バインダ後の試料について、酸素窒素分析装置(LECO社製)を用いて行った。

焼結体はアルキメデス法による密度測定、SEM(日本電子製:JSM-200)による微構造観察、粉末X線回折装置(Philips, PW-1840)による相の同定を行った。

3. 結果と考察

3-1 焼結温度と密度の関係

各試料の焼結温度と焼結密度の関係を図2(成形圧0.5ton/cm², 2時間焼結)および図3(成形圧1.2ton/cm², 8時間焼結)に示す。図から焼結温度の上昇とともに密度が上昇すること、中でも最も粒径が小さいA試料は1400~1500°Cの間で急激に密化していることがわかる。成形圧力が小さく、焼結時間が短い試料(図2の1400あるいは1500°C)では多少の密度のばらつきはあるものの、全体的に粒径が小さくなるほど高密度を示している。AlNの理論密度は3.26 g/cm³であるのでA粉末を用いた場合でも本実験の範囲では完

全なち密化は達成できていない。しかしながら、Y₂O₃を助剤とした系としては低い焼結温度で高密度(1500°Cで理論密度の80%, 1600°Cで90%程度)が得られた。図2と図3を比較すると成形圧が高く、焼結時間が長い図3のほうが全体的に高い密度を示している。

2時間焼結した試料(図2に対応)のAlN以外の構成相を表2に示す。添加したY₂O₃は2wt%と微量であるため、Y₂O₃とAl₂O₃の反応がまだ始まらないと考えられる1400°Cではいずれの試料でもY₂O₃は検出されず、結晶性の悪い α -Al₂O₃のみが検出された。この α -Al₂O₃は原料粒子表面付近に存在していると考えられる不純物酸素(実際にはAl(OH)₃あるいは非晶質のAl₂O₃)が結晶化

表2 焼結体のAlN以外の構成相(2時間焼結)

	1400°C	1500°C	1600°C	1700°C
A試料	α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃ Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ α -Al ₂ O ₃	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ Al ₃ O ₃ N
B試料	α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃ Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ α -Al ₂ O ₃	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ Al ₃ O ₃ N
C試料	α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃ Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ α -Al ₂ O ₃	Y ₃ Al ₅ O ₁₂
D試料	α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃ Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ α -Al ₂ O ₃	Y ₃ Al ₅ O ₁₂

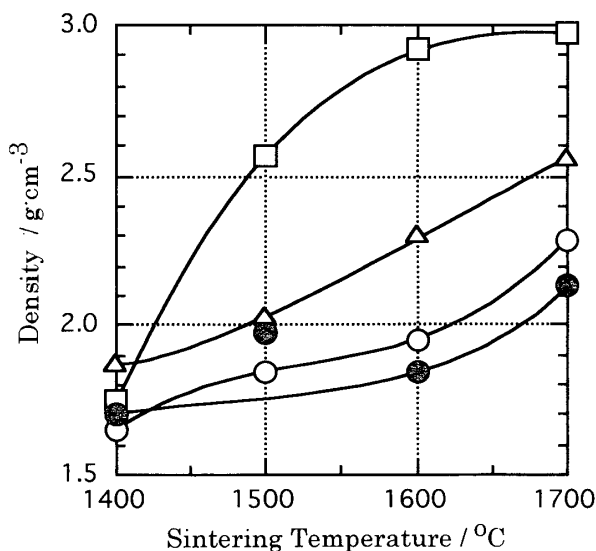


図2 焼結温度と密度の関係
Y₂O₃添加量: 2wt%, 成形圧力: 0.5ton/cm²,
焼結時間: 2hrs
試料=□: A, △: B, ○: C, ●: D

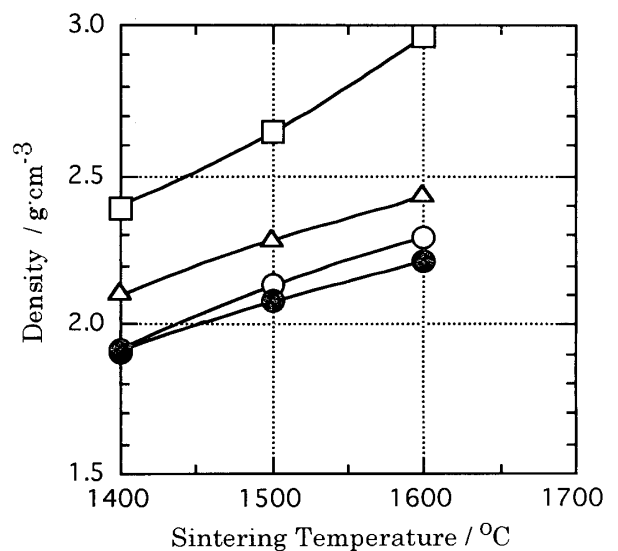


図3 焼結温度と密度の関係
Y₂O₃添加量: 2wt%, 成形圧力: 1.2ton/cm²,
焼結時間: 8 hrs
試料=□: A, △: B, ○: C, ●: D

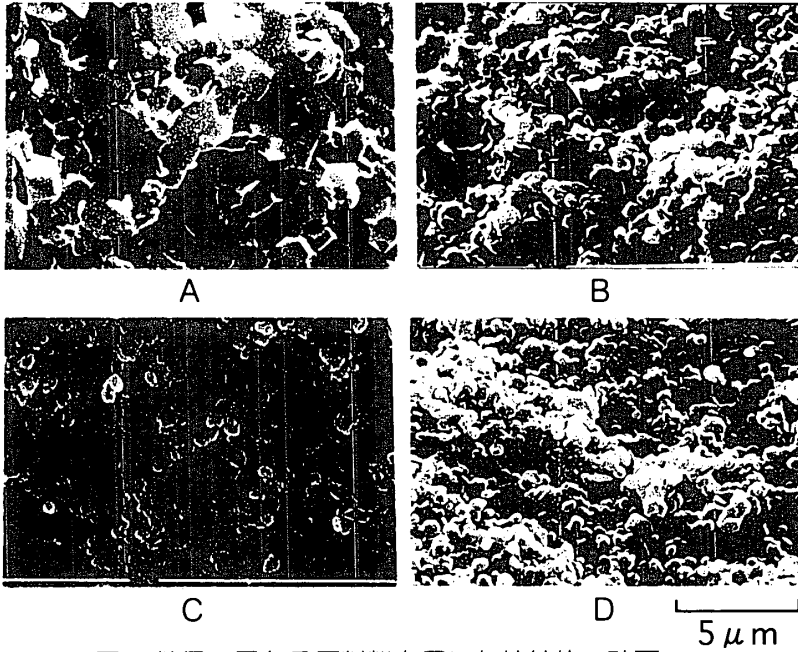


図4 粒径の異なる原料粉を用いた焼結体の破面
成形圧力：0.5ton/cm²，焼結条件：1700°C，2時間，

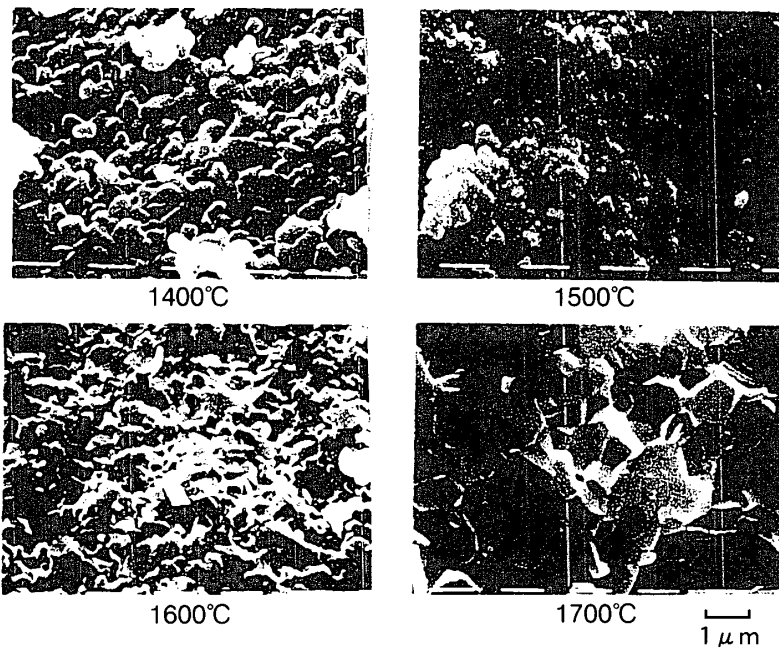


図5 種々の温度で焼結したA試料焼結体の破面
成形圧力：0.5 ton/cm²，焼結時間：2時間，

したものと考えられる。

1500°Cになると、 α -Al₂O₃の強度比は強くなり1400°Cに較べて結晶性も向上していた。また添加したY₂O₃とAl₂O₃の反応相であるY₃Al₅O₁₂が生成した。すなわち、Y₂O₃とAl₂O₃の反応は1400から1500°Cの間でおきていることを示しており、従来の結果と符合する。1600°Cでも α -Al₂O₃とY₃Al₅O₁₂の反応相が見られたが、 α -Al₂O₃の強度

比は減少していた。1700°CではA、B試料と、C、D試料で構成相が異なった。すなわち不純物酸素量の多いA、B試料ではY₃Al₅O₁₂以外にAl₂O₃とAlNが反応してAl₃O₃Nが生成した。一方、C、D試料では α -Al₂O₃の相は消滅し、AlNとY₃Al₅O₁₂だけになった。

AlNの焼結においては添加するY₂O₃の量が増すにつれて生成するY-Al-O化合物の組成はYリッチな組成に移ることが知られている¹⁾。本実験で生成したY-Al-O相はY₃Al₅O₁₂であり、不純物酸素量に対して相対的にY₂O₃の添加量が少ないことが分かる。すなわち、A試料およびB試料ではY₂O₃と反応しきれなかった酸素が1600～1700°Cの間にAlNと反応したことになる。

3-2 焼結体の破面観察

0.5ton/cm²で成形し、1700°Cで2時間焼結した各試料の破断面を図4に、同じ条件でA試料について各温度で焼結したときの破断面を図5に示す。また、1.2ton/cm²で成形し、1600°Cで8時間焼結した各試料の破断面を図6に、同じくA試料について各温度で焼結したときの破断面を図7に示す。

破面観察の結果、B、C、D試料ではいずれの焼結温度でも気孔が多く極端な粒成長はみられず粒子間にネックが生じているのが観察される程度であった(図4、図6)。平均的な粒径は1.0～1.5 μ mであった。

図2、3を比較すると1700°Cで2時間焼結した試料(0.5ton/cm²で成形)の密度は1600°Cで8時間焼結した試料(1.2ton/cm²で成形)とほぼ匹敵している。これらの破面(図4、6)を比較するとB、C、D試料についてはほぼ同程度の粒子径をもち、よく似た微構造を示している。これは、これらの試料がまだあまり密化しておらず、粒成長を助長する液相が生成していないことを示しているものと考えられる。一方、A試料

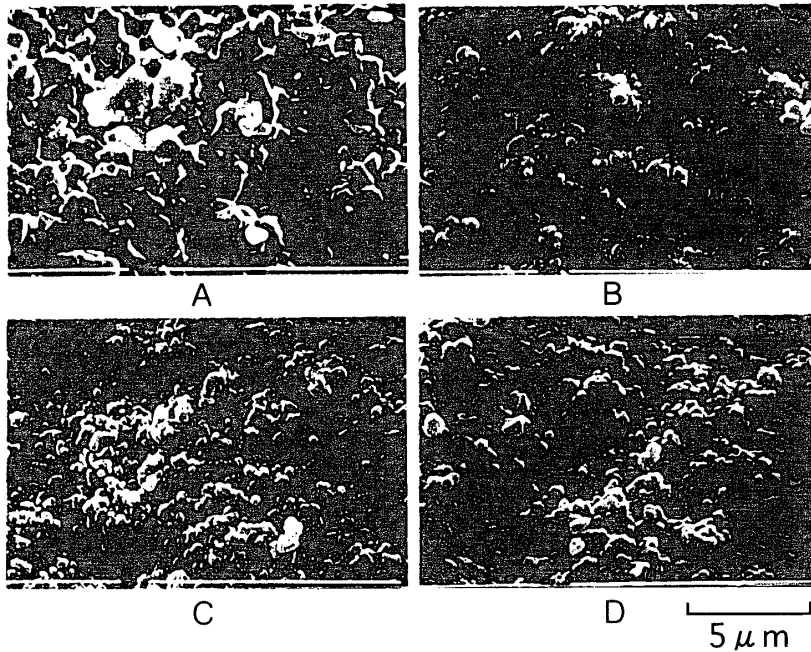


図6 粒径の異なる原料粉を用いた焼結体の破面

成形圧力：1.2ton/cm², 焼成条件：1600°C, 8時間,

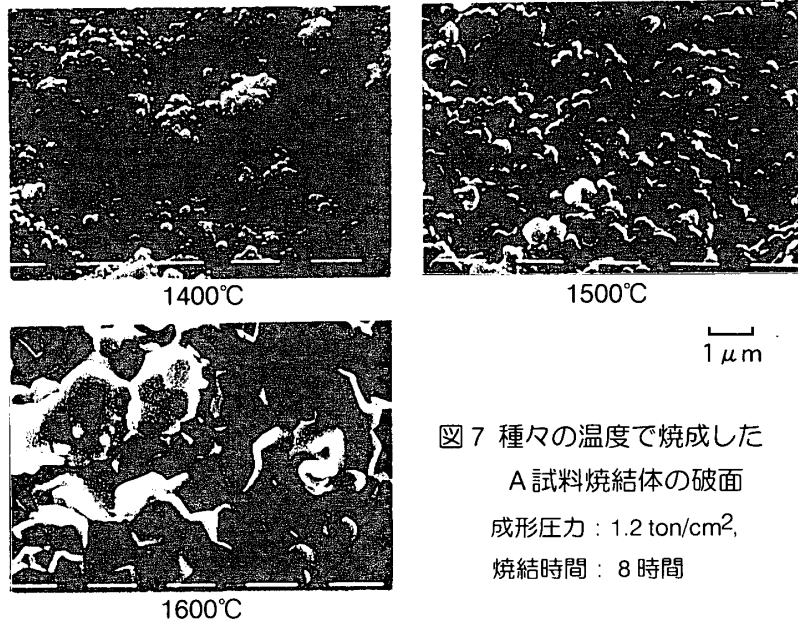


図7 種々の温度で焼成した

A 試料焼結体の破面

成形圧力：1.2 ton/cm²,

焼結時間：8 時間

をみると、B, C, D 試料と大きく異なり、粒成長し、ち密化している。1600°Cでは粒界破壊しているが、1700°Cでは一部粒内破壊した平坦な微構造を示しており、A 試料については焼結温度の影響がはっきり見られる。

もっともち密化したA 試料について焼結温度と微構造の関係をみると、0.5ton/cm²で成形し、2 時間焼結した図5では1400°Cで0.5 μm程度に粒成長しているように見えるが、1500°Cではさらに微細なはっきりしない破面を示し、1600°Cで

再びち密化するとともに粒成長している。この現象の詳細については不明であるが、1.2ton/cm²で成形し、8時間焼結した場合には1400°Cで図5の1500°Cと同様な微構造を示している。すなわち、図5の1400°Cで1個の粒子のように見えるものは微細な1次粒子が集合した2次粒子で、加熱過程でいったん微細な1次粒子に変化したのち、再び粒成長しているのではないかと推察される。これは図5で1400°Cと1500°Cの間でY-Al-O化合物が生成していることとも関連するかもしれない。

3-3 AlNの低温焼結性に影響する因子

1800°C以上で行われる一般的なAlNの焼結は助剤と不純物酸素の反応によって生成する液相による液相焼結で進行する。これまで述べたように、Y₂O₃を助剤として用いた本研究の結果からは焼結の際に液相が生成している明確な証拠は得られていない。AlNを低温で焼結する際に影響すると思われる因子には、(1)AlNの粒径、(2)AlN中の不純物酸素量、(3)同陽イオン不純物種と量、(4)プロセスに起因する成形体中の凝集粒子やボイドの存在、(5)焼結助剤や焼結条件、等の様々なものが考えられる。低温焼結を考える際には(1)、(2)、(4)は液相の生成する高温での焼結以上に影響する可能性がある。

粉末の比表面積と焼結密度の関係(図8)をみると、低温で多少ばらつきがあるものの比表面積(一次粒子径に対応)と密接な関係があることが分かる。一方、A, B, C, D粉末に2wt%のY₂O₃を添加して混合・乾燥・バインダ添加した粉末中の酸素量(不純物酸素+Y₂O₃中の酸素)を測定したところ、それぞれ5.6, 3.4, 1.9, 1.9 wt%となり各粉末の焼結性は酸素量とも見かけ上関係があることが分かる。しかしながら、構成相(表2)からもわかるように本研究の実験範囲

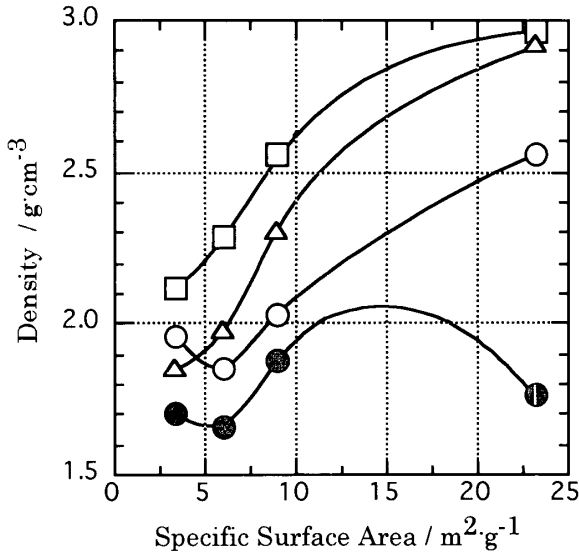


図8 AIN原料粉末の比表面積と焼結密度の関係
 Y_2O_3 添加量：2wt%，成形圧力：0.5ton/cm²，
 焼結温度=□：1700，△：1600，○：1500，
 ●：1400℃，焼結時間：2hrs

では過剰な酸素は $\alpha-Al_2O_3$ の形で焼結体中に存在しており、この温度域では Al_2O_3 自体が焼結性に大きく寄与しているとは考えにくい。従って、 Y_2O_3 を添加した系での低温焼結性に大きく寄与している因子は粒子径といえる。

3-4 プロセスの影響

3-3で述べた低温焼結に影響を与える因子のうち、(4)のプロセスの影響および(2)の不純物酸素量の影響を検討するため、A試料を用いてボールミル混合に用いる溶媒種と造粒の際のバインダ添加量を変えて試料を作成した。試料の作成条件と成形密度 (1.2ton/cm²で成形)，脱バインダ後の酸素量 (Y_2O_3 の酸素量約0.4wt%を含む)を表3に示す。それぞれの試料を各温度で8時間焼結したときの密度の変化を図9に示す。

表3 混合・成形プロセスと成形体の特性

番号	混合用溶媒	バインダ添加量*	成形密度 (g/cm ³)	酸素量# (wt%)
(1)	n-ヘキサン	1	1.51	4.87
(2)	n-ヘキサン	1/2	1.54	4.24
(3)	n-ヘキサン	0	1.55	2.21
(4)	ブタノール	1/2	1.56	5.18

*：AINに対する重量比
 #：脱バインダ後に測定

不純物酸素量についてみると混合溶媒にブタノールを用いるとヘキサンを用いたときに比べて酸素量が約3wt%と大幅に増加することが分かる。また、バインダからもたらされる酸素も今回の条件で2~3wt%程度とかなり大きいことが分かる。この酸化量の増加は今回用いた他のAIN粉末と比べて大きく、超微粉特有の現象と考えられる。成形密度をみるとバインダ量が多かった(1)の試料を除くとほぼ同程度であった。(1)についてはバインダが成形体中に残存し、脱バインダ時にポイドとして残ったものと考えられる。このような効果は通常のAINの焼結では見過ごされがちであるが超微粉を使用する上では注意する必要がある。

焼結密度をみると、(1)の試料が相対的に低い密度を示している。他の試料については、ブタノール溶媒よりヘキサンのほうが高密度を示し、バインダ無添加に比べて添加したほうが高密度を示した。この傾向は不純物酸素量とは直接関係しない。すなわち、混合溶媒やバインダによるAIN粉末の凝集状態の影響が大きいものと考えられる。

4. まとめ

粒径の異なる4種類のAIN粉末に2wt%の Y_2O_3 を添加し、低温焼結性を検討した。

- ・高い比表面積をもつ微細な粒子ほど低温における焼結性が優れる。
- ・特に粒径の最も細かいプラズマ窒化粉末は1600℃で理論密度の90%程度の密度を示した。

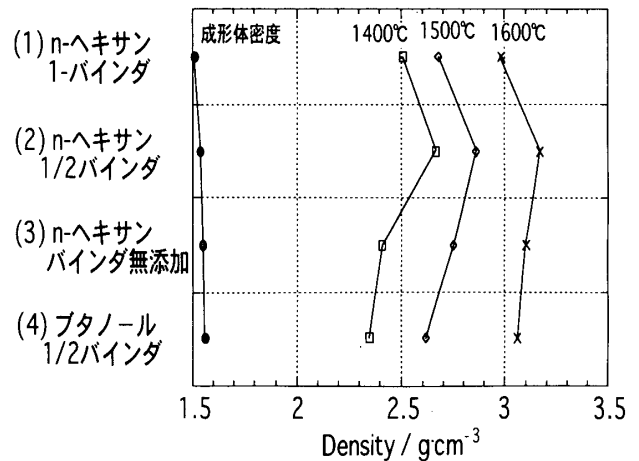


図9 混合成形プロセスが密度に与える影響
 A試料，成形圧：1.2ton/cm²，焼結時間：2hrs

これは本研究の焼結温度域で融点を持たない Y_2O_3 を助剤とした系としては優れた低温焼結性といえる。

- ・ Y_2O_3 を助剤とした場合は実験温度範囲で液相の生成は観察されなかった。この場合は粒径に比べて不純物酸素量が焼結に与える影響は小さい。
- ・ 超微粉 AlN の焼結に与えるプロセスの影響を検討した結果、通常の粒径を持つ粉末に比べて試料の酸化や焼結体の密度に与えるプロセスファクターがより大きいことがわかった。

5. 参考文献

- 1) 篠崎他, セラミックス, 25, 1055 (1990)
- 2) 上野, 材料科学, 31, 150 (1994)
- 3) 倉元他, 窯業協会誌, 93, 517 (1985)
- 4) N. Hasimoto, et al., J. Amer. Ceram. Soc., 75, 2098 (1992)
- 5) 元木他, 昭和63年日本セラミックス協会年会講演予稿集, 1B13, 29 (1988)
- 6) 馬場他, 昭和63年日本セラミックス協会年会講演予稿集, 1B14, 30 (1988)
- 7) 渡利他, 日本セラミックス協会1993年年会講演予稿集, 3C08, 604 (1993)
- 8) 橋本他, 日本セラミックス協会第7回秋季シンポジウム講演予稿集, 1-1F09, 105 (1994)

謝辞 本研究の一部は平成5, 6年度文部省科学研究費補助金(一般研究(C))および平成4年度および5年度私立大学等経常費補助金特別補助(高度化推進特別経費)の援助を受けて行われた。粒径の異なる AlN 粉末の入手に当たって御世話になった各社に感謝いたします。とくに高周波熱錬(株)川崎一博氏, 元木信二郎氏にはプラズマ窒化法粉末についてディスカッションをいただきました。