

AlN 焼結体の不均質構造に及ぼす原料粉末中の粗大粒子の影響

仲田博彦・多々見純一*・波木将宏*・米屋勝利*・目黒竹司*・柁平 啓・内藤牧男**・堀田 禎***

住友電工(株)伊丹研究所, 664-0016 兵庫県伊丹市昆陽北 1-1-1

*横浜国立大学大学院環境情報研究院, 240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-7

**大阪大学接合科学研究所, 567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 11-1

*** (財) ファインセラミックスセンター, 456-8587 名古屋市熱田区六野 2-4-1

Effect of Coarser Grains in Raw Powder on Inhomogeneous Structure in AlN Sintered Body

Hirohiko NAKATA, Junichi TATAMI,* Masahiro NAMIKI,* Katsutoshi KOMEYA,* Takeshi MEGURO,* Akira KUIBIRA, Makio NAITO** and Tadashi HOTTA***

Itami Research Labs., Sumitomo Electric Industry Co., Ltd., 1-1-1, Koyakita, Itami-shi 664-0016

*Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University, 79-7, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi 240-8501

**Joining and Welding Research Institute, Osaka University, 11-1, Mihogaoka, Ibaraki-shi 567-0047

***Japan Fine Ceramics Center, 2-4-1, Mutsuno, Atsuta-ku, Nagoya-shi 456-8587

The effect of coarser grains in AlN raw material on the inhomogeneous structure in AlN sintered body was investigated. It was confirmed that the fine and homogeneous AlN raw material showed higher densification rate at lower temperature, namely, a high sinterability. On the other hand, the addition of coarser grains to the fine and homogenous raw material restricted densification to bring about lower density. As a result of measurement of local porosity and pore size distribution, it was observed that large pores were unevenly distributed near coarser grains. The reason why large pores were left near coarser grains seems to be that not only the coarser grain disturbed shrinkage but also that oxygen, essential for densification of AlN, was insufficient near the coarser grains.

[Received August 6, 2003; Accepted November 27, 2003]

Key-words: Aluminum nitride, Liquid phase sintering, Coarser grains, Local porosity, Pore size distribution

1. はじめに

窒化アルミニウム (AlN) は理論値で 320 W/mK という高い熱伝導率, Si に近い熱膨張係数, 高い絶縁性, ハロゲンやプラズマ等に対する高い耐食性を持っている^{1)~3)}. これらの特性を利用して, 近年では, 各種放熱板, IC 基板及びパッケージ材, 半導体製造装置用部品などに应用されている. しかし, AlN は共有結合性が強く, 常圧では融点を持たないため難焼結性を示し, 単独で緻密な焼結体を得ることは困難である. この課題への取り組みとして, 焼結助剤の発見⁴⁾や高純度粉末の開発⁵⁾が行われてきた. 現在では微細で均一な粒度分布を持ち焼結性に優れた還元窒化粉と, 製造プロセスが容易で比較的広い粒度分布を持つ安価な直接窒化粉が広く用いられている. 一方, IC・LSI の大容量化が求められる今日において, AlN が高度な電子部品として広く普及するためには, より一層の信頼性向上とコストの削減が求められている. その手段として, より安価な粉末を用いた緻密体の作製が挙げられるが, そのためにも AlN の緻密化挙動の解明が重要であり, より一層信頼性を向上させるためには, 焼結体中に存在する不均質構造を形成する主要原因であると予想される原料粉末中の粗大粒子の存在等の粉体特性が焼結性と微構造にどのような影響を及ぼすかを明らかにする必要がある. このような焼結に及ぼす粉体特性, 特に粗大粒子の影響は, 固相焼結により緻密化する Al₂O₃ などを用いて研究されている^{6),7)}が, 焼結機構の異なる AlN の焼結性と焼結体中の不均質構造に及ぼす粗大粒子の影響に関しては明らかとなっていない. そこで本研究では, 粉体特性の中で特に粗大粒子が AlN 焼結体の不均質構造に及ぼす影響について検討することを目的とした.

2. 実験方法

2.1 原料粉末

AlN 原料粉末として, 還元窒化法により合成された微細で均一な AlN 粉末 (トクヤマ製, Grade F, 以下 F 粉末) と, 直接窒化法により合成され広い粒度分布を持つフィルター用 AlN 粉末 (東洋アルミニウム製, U15, 以下 U15 粉末) を用いて実験を行った. F 粉末は平均粒径が約 1 μm と微細で鋭い粒度分布を持った粉末であり, U15 粉末は粒径が非常に大きく幅広い粒度分布を持つ粉末である. また, 焼結助剤としては微細な Y₂O₃ 粉末 (信越化学工業製, RU-P) を用いた.

U15 粉末をエタノール中で湿式分級を行い, 図 1 に示すような粒径の異なる 4 種類の粗大粒子を得た. 以下, 0~10 μm の

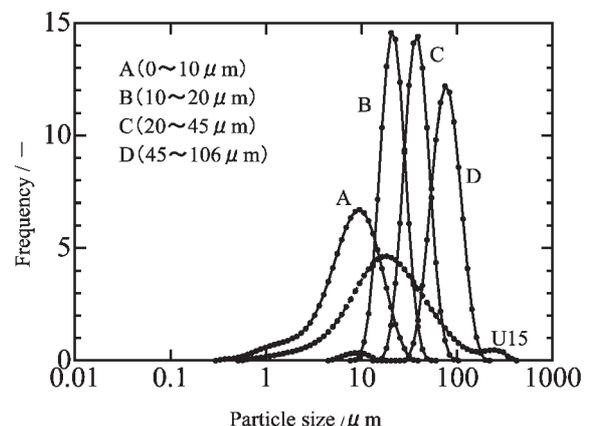


Fig. 1. Particle size distribution of the original and classified coarser grains.

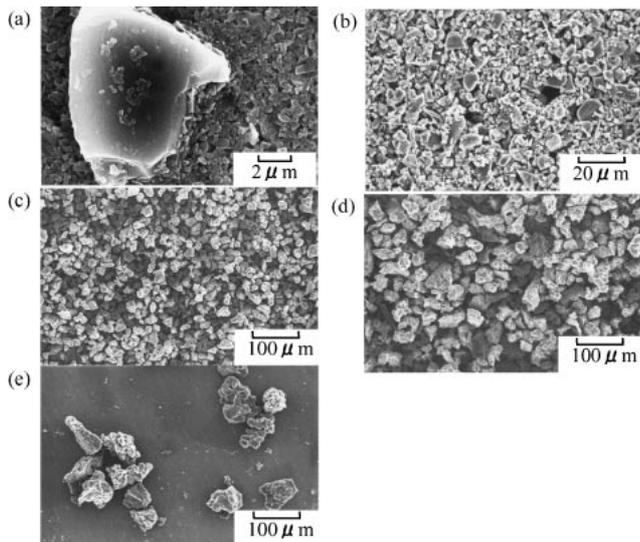


Fig. 2. SEM photographs of the coarser grains. (a) Original coarser grains, (b) coarser grains A (0–10 μm), (c) coarser grains B (10–20 μm), (d) coarser grains C (20–45 μm) and (e) coarser grains D (45–106 μm).

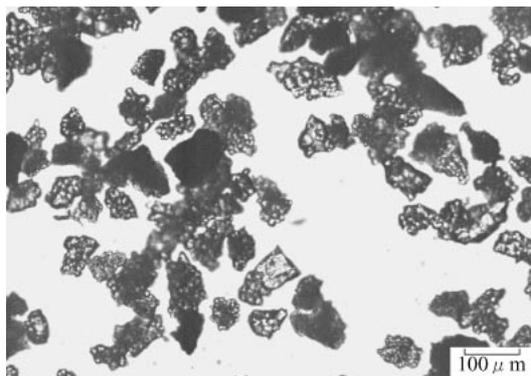


Fig. 3. Polarizing optical micrograph of the coarser grains D.

粒度の粉末を分級粉末 A, 10–20 μm を分級粉末 B, 20–45 μm を分級粉末 C, 45–106 μm を分級粉末 D と記述する。図 2 に各粉末の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。各粉末とも鋭い粒度分布を持ち分級状態の良いことが確認された。図 3 に D 分級粉末の偏光顕微鏡写真を示す。これより、D 分級粉末には一次粒子のほかに凝集によって結合している二次粒子が多数存在している様子が観察された。このような 4 種類の粉末を微細で均一な F 粉末に添加することで粗大粒子が焼結性に及ぼす影響を検討した。

2.2 AlN 焼結体の作製と評価

F 粉末に各分級粉末を内掛けで 0 mass% あるいは 1 mass% となるように添加したものを AlN 原料粉末とした。各 AlN 原料粉末に焼結助剤として内掛けで 5 mass% Y_2O_3 となるように Y_2O_3 粉末を添加した。これらの混合粉末を湿式混合した後で造粒を行い、50 MPa の圧力で一軸成形及び 200 MPa の圧力で CIP 成形を行った。その後、脱脂した成形体について、雰囲気加圧焼成炉 (富士電波工業製, ハイマルチ 5000) を用い 0.6 MPa N_2 雰囲気下 1650–1850 $^\circ\text{C}$, 0–6 h の条件で焼成を行った。得られた焼結体に対して、アルキメデス法を用いた密度測定, SEM 観察による微構造観察, X 線回折による構成相

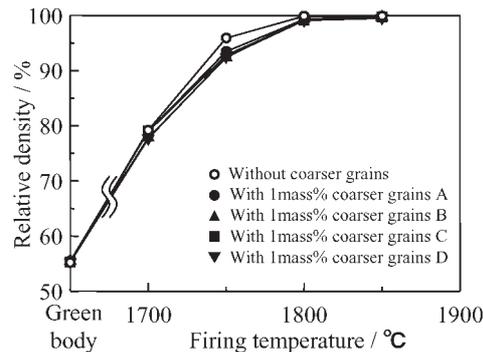


Fig. 4. Relative density of AlN green bodies and AlN sintered bodies fired at various temperatures for 2 h.

の同定を行った。更に粗大粒子と気孔の関係について検討するために、研磨面の偏光顕微鏡写真を用いた局所気孔率測定及び薄片透光法⁸⁾による気孔径分布測定を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 AlN の焼結性に及ぼす粗大粒子添加の影響

図 4 に各分級粉末を 1 mass% 添加した焼結体の密度変化を示す。横軸は焼成温度, 縦軸は相対密度を示し, 保持時間は 2 h である。各焼結体とも焼成温度の上昇に伴い密度が上昇しており, 1850 $^\circ\text{C}$ の焼成条件においてはほぼ完全に緻密化した。F 粉末のみを用いた焼結体は 1800 $^\circ\text{C}$ 焼成において既に緻密化が完了しており, 1700–1750 $^\circ\text{C}$ での緻密化速度が高いことが分かる。これに対して粗大粒子を添加した場合には, 成形体密度はほとんど同じ値であったが, 焼成温度 1700–1800 $^\circ\text{C}$ における焼結体密度は粗大粒子を添加していない場合と比較して低い値となった。このような粗大粒子による緻密化が阻害される傾向は添加した粗大粒子の粒径に依存しており, 1750 $^\circ\text{C}$ の焼成では粗大粒子無添加の試料では 95.9% であったのに対し, D 分級粉末を添加した場合には 92.5% となり, 大きな粗大粒子を添加するほど焼結体密度が低下することが明らかとなった。

図 5 に各 AlN 焼結体の破面の SEM 写真を示す。粗大粒子無添加の焼結体は焼結初期過程より粒子が均一に充填している様子が観察された。これに対して粗大粒子を添加した焼結体においては, 緻密な焼結体であるにもかかわらず粗大粒子近傍において大きな気孔が存在しており, 緻密化が阻害されている様子が確認された。そこで 3.2 節では, 添加した粗大粒子と気孔の関係に着目し, 各焼結体の更なる微構造観察を行った。

3.2 AlN 焼結体中の局所気孔率に及ぼす粗大粒子の影響

各焼結体に対して粗大粒子近傍における気孔の分布状態を測定するため, 焼結体の研磨面を用いて局所気孔率の測定を行った。本研究では, 局所気孔率を研磨面において粗大粒子から任意の距離の円環内に存在する粗大気孔の面積分率として定義して測定を行った (図 6)。ただし, 粗大粒子を添加していない場合には, 任意の点を原点として測定を行った。局所気孔率 $\rho_{\text{local(Sn)}}$ は (1) 式により算出した

$$\rho_{\text{local(Sn)}}(\%) = \frac{\sum_i A_{\text{pore(Sn)i}}}{A_{\text{total(Sn)}}} \times 100 \quad (1)$$

$A_{\text{pore(Sn)i}}$ は領域 Sn に含まれる気孔 i の面積, $A_{\text{total(Sn)}}$ は領域 Sn の全面積である。図 7 に焼成温度と粗大粒子の種類を変

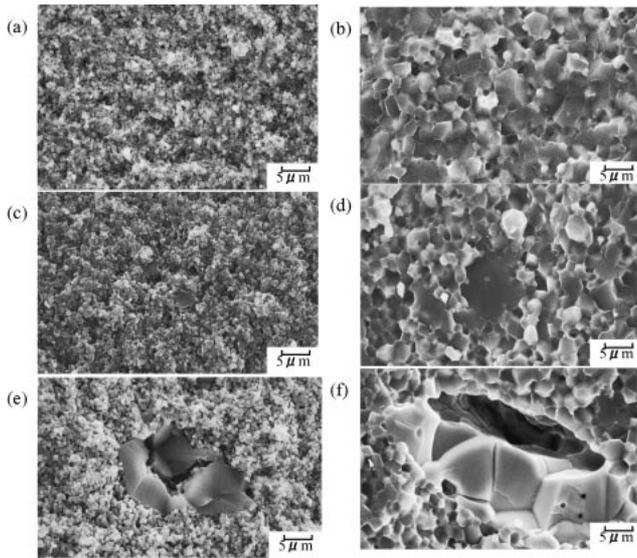


Fig. 5. SEM photographs of fracture surface of AlN sintered bodies: (a) 1700°C-2h firing, without coarser grains (b) 1850°C-2h firing, without coarser grains (c) 1700°C-2h firing, with 1 mass% coarser grains A, (d) 1850°C-2h firing, with 1 mass% coarser grains A, (e) 1700°C-2h firing, with 1 mass% coarser grains D and (f) 1850°C-2h firing, with 1 mass% coarser grains D.

化させた場合の局所気孔率の測定結果を示す。これより、粗大粒子無添加の焼結体は焼結初期より局所気孔率の分布も均一であることから、粒子の再配列・溶解再析出の過程を通して緻密

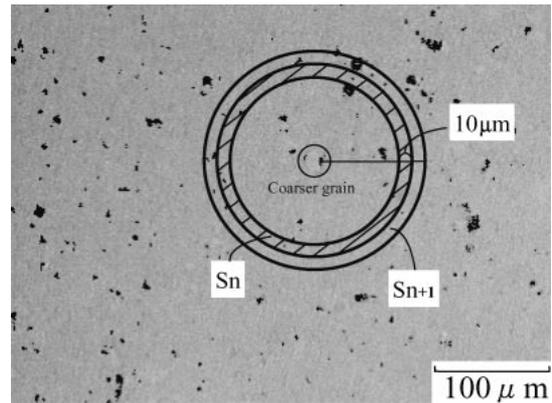


Fig. 6. Method of measuring local porosity in AlN sintered body.

化が一様に進んでいることが確認された。これに対して粗大粒子を添加した場合には、粗大粒子近傍において局所気孔率は大きな値を示し、粗大粒子近傍に気孔が偏在していることが分かった。すなわち、粗大粒子添加によって局所的に緻密化が阻害されている様子が確認された。このような偏在している気孔は全体の緻密化が進行した後も残存していた。更に、粒径の大きな粗大粒子を添加した焼結体ほどこの影響は顕著に現れており、緻密化阻害の影響は粗大粒子の粒径に依存していることも明らかとなった。

3.3 AlN 焼結体中の気孔径分布に及ぼす粗大粒子の影響

気孔形状を観察するために、焼結体を 30 μm 程度の薄片に加工して薄片透光法⁸⁾により粗大気孔の観察を行った。図 8 に

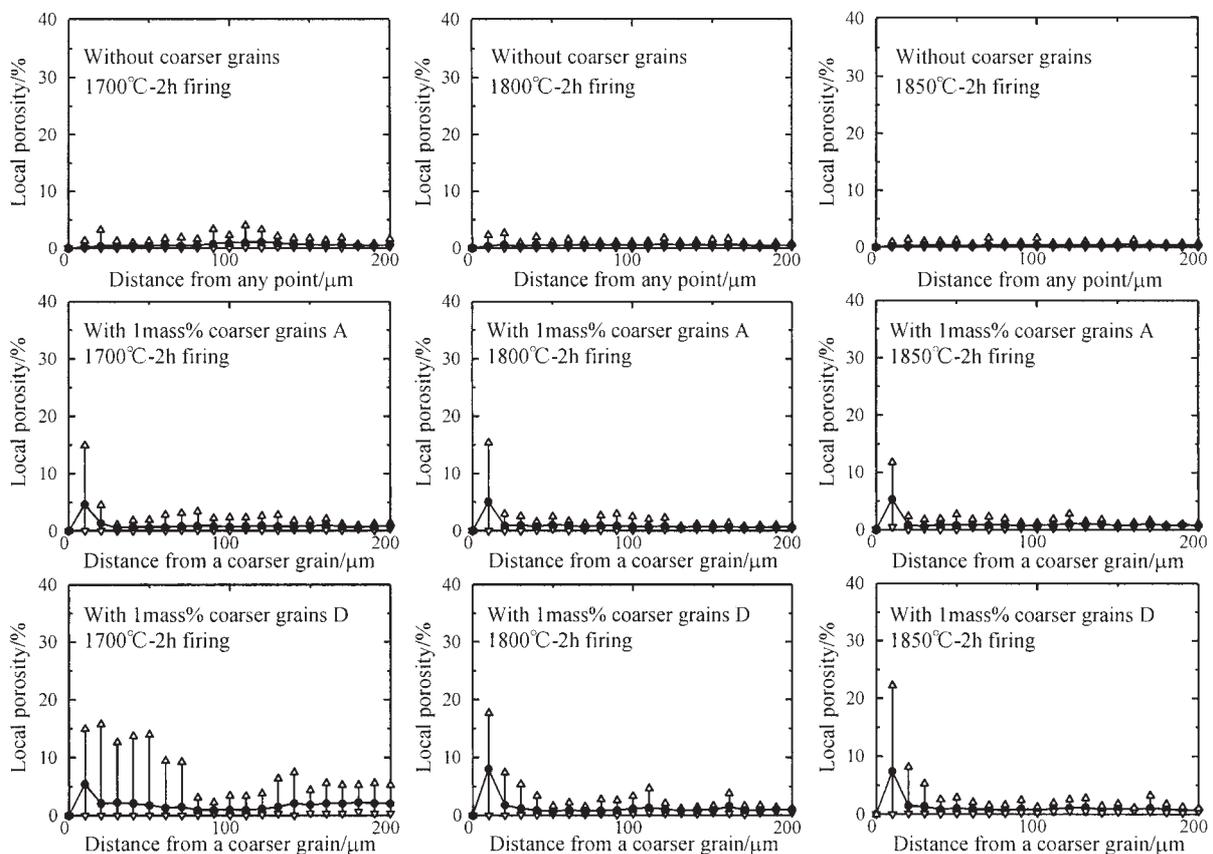


Fig. 7. Local porosity distribution in AlN sintered body. \triangle Maximum, ∇ Minimum, \bullet Average

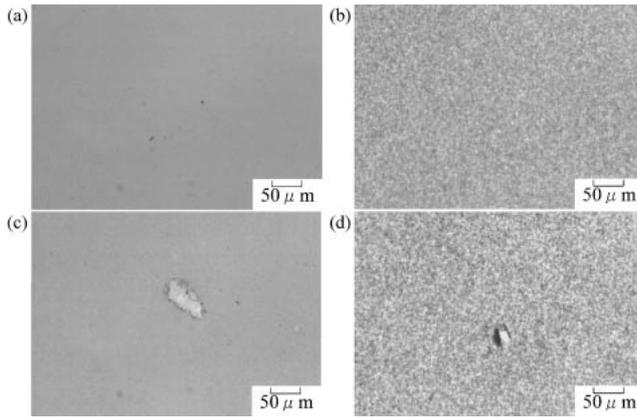


Fig. 8. Optical micrographs of the AlN sintered body with and without coarser grains. (a) 1700°C-2h firing, without coarser grains, (b) 1850°C-2h firing, without coarser grains, (c) 1700°C-2h firing, with 1 mass% coarser grains D, (d) 1850°C-2h firing, with 1 mass% coarser grains D.

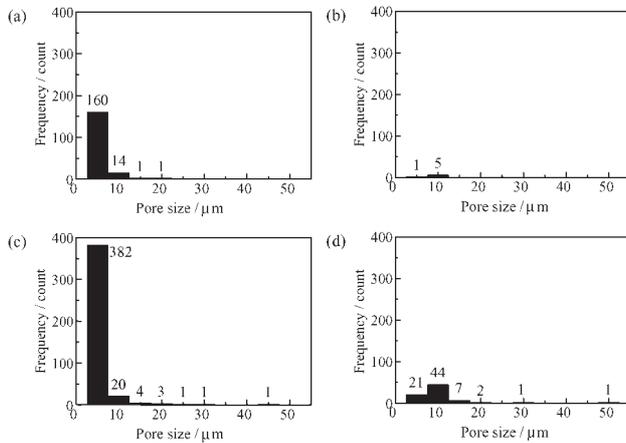


Fig. 9. Pore size distribution in AlN sintered body: (a) 1700°C-2h firing, without coarser grains, (b) 1850°C-2h firing, without coarser grains, (c) 1700°C-2h firing, with 1 mass% coarser grains D and (d) 1850°C-2h firing, with 1 mass% coarser grains D. The gross volume for measurement of pore size distribution in each sample was $4.99 \times 10^6 \mu\text{m}^3$.

1700°C及び1850°Cで焼成した焼結体内部の偏光顕微鏡写真を示す。1700°Cでの焼成においては、粗大粒子の添加の有無にかかわらず全体的に微細な気孔が観察されるが、粗大粒子を添加した焼結体では、その近傍において気孔が偏在している様子が確認された。また、焼成温度の上昇とともに粗大粒子近傍の気孔が成長している様子も見受けられた。そこで、これらの写真を用いて、各焼結体の気孔径分布の測定を行った。図9に気孔径分布の測定結果を示す。1700°C焼成においては、粗大粒子無添加及び添加した焼結体の両者共、微細な気孔を多数含んでいることが分かる。粗大粒子を添加していない場合には、焼結初期に存在していた多数の微細な気孔が高温で焼成することによって減少していた。このことから、粗大粒子無添加の焼結体では、焼成温度を上昇させることで緻密化が進み、同時に気孔も排出されたものと考えられる。これに対して、粗大粒子添加焼結体では、緻密化の進行に伴って、微細気孔の減少と粗大気孔の増加が確認された。

3.4 AlN 焼結体中の不均質構造形成メカニズム

一般に、粗大な配位数の大きい気孔は成長することが知られ

ている⁹⁾。これは、オストワルド成長の原理に基づいて界面エネルギーを減少させる方向に気孔が成長するためである¹⁰⁾。更に、粗大粒子は焼結収縮しないため、粗大粒子近傍に収縮ひずみに起因した応力が発生し、これに基づいて気孔が生成及び成長したとも考えられる。本研究で対象としたAlN焼結体においても、これらは粗大気孔成長の一因であると考えられる。一方、AlNにおいては、 Al_2O_3 などとは異なる焼結メカニズムに起因した以下のような不均質構造形成メカニズムも考えられる。すなわち、AlNの液相焼結において酸素は非常に大きな役割を果たすことが知られている^{4),11)~15)}。著者らは、前報において、 $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 及び $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ 系の焼結挙動を固/液界面二面角の測定、及び、AlNの格子定数測定によるAlN粒内の固溶酸素量の変化に基づいて解析した¹⁴⁾。その結果、AlNの格子定数 c の減少、すなわち、AlN粒子内の酸素量の増加とともに密度が上昇し、緻密化した後、格子定数 c が増加することを明らかにした。また、固液界面二面角の傾向は格子定数 c の変化と良く対応し、焼結初期に60°以下の低角度側で幅の狭いモノモーダルな分布を形成した後、保持時間の増加に伴い高角度側にシフトしていくことを明らかにした。これはAlN粒子への酸素の固溶がAlN粒子と液相とのぬれ性を改善したために緻密化が進行し、AlN粒子の高純度化に伴って再び固液界面のぬれ性が低下したためであると考えられる。更に、AlN焼結体中に粗大粒子が存在する場合においても、AlNの格子定数の測定、及び、粗大粒子近傍における固/液界面二面角の測定を行ってきた¹⁵⁾。その結果、AlNに粗大粒子を添加した場合には、本研究と同様に緻密化が抑制されるとともに、AlNの格子定数 c が低下して再び増加していく傾向が高い焼成温度の側にシフトすること、及び、粗大粒子から離れた領域の固/液界面二面角は粗大粒子無添加のものと同様の傾向を示すが、粗大粒子近傍の固/液界面二面角は高温まで高い値を維持したまま単調減少することを明らかにした。これは、粗大粒子無添加の場合のAlNの格子定数 c と固液界面二面角の変化の傾向を併せて考えると、粗大粒子がAlNの焼結に不可欠な酸素を過剰に捕捉したことに起因していると考えられ、粗大粒子近傍の局所的な緻密化の抑制は酸素の不足によるものであると推測される。

AlNの焼結において、焼結助剤である Y_2O_3 はAlN中の酸素(= Al_2O_3)と反応し、イットリウムアルミネートを生成することから、上記の酸素の挙動は構成相の変化に現れると考えられる。各焼結体についてのX線回折プロファイルを図10に示す。粗大粒子無添加のAlN焼結体の構成相は、すべての焼成温度においてYAG($\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$)であった。A分級粉末を添加して得られたAlN焼結体においても同様の傾向が確認された。しかし、D分級粉末を添加して1700°Cで焼成されたAlN焼結体では、AlNとYAGのほかにYAL(AlYO_3)も同定された。更に、焼成温度の増加とともにYAGが減少し、1850°Cで焼成されたAlN焼結体においてはYAM($\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$)の存在も認められた。これらの現象は、粗大粒子と微細粒子の酸素量の違いで説明できる。すなわち、粗大粒子は比表面積が小さいため、単位体積当たり存在する酸素量は小さいと考えられる。したがって、AlNの緻密化促進に不可欠な酸素が粗大粒子近傍では局所的に不足しているために、緻密化が制限されたと推察される。また、局所気孔率が粗大粒子近傍において極大を示したのは、このような粗大粒子の緻密化抑制に対する影響がその近傍において大きく、距離に反比例するように小さくなったためであると考えられる。

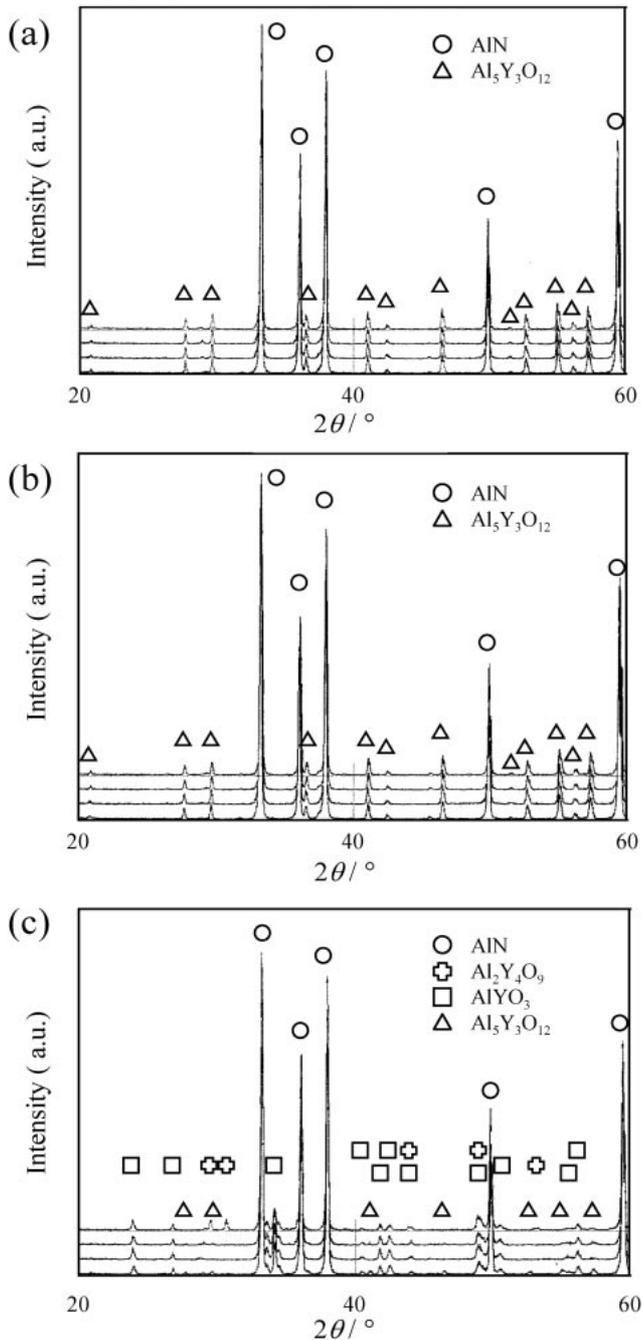


Fig. 10. XRD profiles of AlN sintered bodies fired at various temperatures: (a) without coarser grains, (b) with 1 mass% coarser grains A, and (c) with 1 mass% coarser grains D. XRD profiles in each figure indicate the samples fired at 1850°C, 1800°C, 1750°C and 1700°C in descending order. Soaking time is 2 h.

4. まとめ

AlNの焼結体不均質構造に及ぼす粉体特性の影響について検討した結果、以下のようなことが判明した。

(1) 粗大粒子無添加の試料は緻密化が速く、高い焼結性を持つことが確認された。これに対して、粗大粒子の添加は、緻密化を阻害し、焼結体密度の低下をもたらすことが分かった。

(2) 局所気孔率及び気孔径分布測定の結果、緻密な焼結体でも、粗大粒子近傍には気孔が偏在している様子が確認された。また、粗大粒子による緻密化の阻害は、その近傍において大きく、粗大粒子からの距離に反比例して小さくなっていることが分かった。

(3) 微細粒子と粗大粒子近傍の局所的な緻密化速度が異なるため、粗大粒子近傍に気孔が残存するものと推察された。この違いは酸素の分布状態等に起因するものと考察した。

References

- Slack, G. A., *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 34, pp. 321–335 (1973).
- Long, G. and Foster, L. M., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 42, pp. 53–59 (1959).
- Taylor, K. M. and Lenie, C., *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 107, pp. 308–314 (1960).
- Komeya, K., Inoue, H. and Tsuge, A., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 89, pp. 330–336 (1981).
- Kuramoto, N. and Taniguchi, H., *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol. 3, pp. 471–471 (1984).
- Chapell, J. S., Ring, T. A. and Birchall, J. D., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 56, pp. 461–466 (1973).
- Cho, Y.-I., Okumiya, M., Naito, M., Rae, T., Waesche, R., Morrell, R., Ewusk, K. G., Hackley, V., Freiman, S. and Uematsu, K., *Ceramic Transaction*, Vol. 133, pp. 71–76 (2002).
- Abe, H., Hotta, T., Naito, M., Shinohara, N. and Uematsu, K., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 81, pp. 31–34 (2002).
- Kingery, W. D. and Francois, B., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 48, pp. 546–547 (1965).
- German, R. M. and Churn, K. S., *Metall. Trans. A*, Vol. 15A, pp. 747–754 (1984).
- Shinozaki, K., Mizutani, N. and Sawada, Y., *Ceramics Japan*, Vol. 25, pp. 1055–1059 (1990) [in Japanese].
- Horiguchi, A., Kasori, M., Sumino, H. and Ueno, F., *Proceedings of Fall Meeting of The Ceramics Society Japan, 1996* (1996) pp. 195–195 [in Japanese].
- Kasori, M., Sumino, H., Horiguchi, A. and Ueno, F., *Ceramics Transaction*, Vol. 83, pp. 485–492 (1998).
- Tatami, J., Hoshina, T., Hirata, T., Komeya, K., Meguro, T. and Tsuge, A., *Ceram. Trans.*, in press.
- Hoshina, T., Tatami, J., Meguro, T., Komeya, K., Tsuge, A., Kuibira, A. and Nakata, H., *Key Engineering Materials*, Vol. 247, pp. 87–90 (2003).