

3wt%Y₂O₃-1wt%CaOを含む窒化アルミニウムの低温焼結に 及ぼすLaB₆, B₂O₃の添加効果に関する研究

大石克嘉*, 熊谷昭信*, 武田秀俊*, 飯沼秀彦*, 高橋洋一*

Research for effect of LaB₆ or B₂O₃ addition on low temperature sintering of AlN ceramics with 3wt%Y₂O₃-1wt%CaO

abstract

Effect of LaB₆ or B₂O₃ addition on densification and thermal conductivity of AlN with 3wt%Y₂O₃-1wt%CaO has been investigated by means of shrinkage, weight loss, density, XRD measurements, SEM observation, and the Laser flash method. The 3wt%Y₂O₃-1wt%CaO-0.25wt%LaB₆ and 3wt%Y₂O₃-1wt%CaO-0.25wt%B₂O₃ additives were more effective than the 3wt%Y₂O₃-1wt%CaO additives for the densification of the AlN. The most effective additive was the LaB₆, that is, the AlN samples with 3wt%Y₂O₃-1wt%CaO-0.25wt%LaB₆ sintered at 1600°C - 4h in N₂ atmosphere were fully densified. The thermal conductivity of the samples fully densified at the low temperature would also depend on the phonon scattering, which was caused by the concentration of the aluminum defect in the AlN crystal lattice.

1. はじめに

現在, 世界的なレベルでのコンピュータの普及やそれに伴う半導体機器の製造量は, 増加の一途をたどっている。半導体チップはLSIから出来ている。LSIに迅速な仕事をさせるためには, その中に流す電流の周波数を上昇させればよい。その周波数は年々上昇している。迅速な計算には, クロック周波数の上昇は必須であるが, 同時に, LSIの発熱量の増加と関連している。発熱量の上昇は, LSIの動作に対してマイナスの効果をもっているため, 発生した熱をいかに外部に逃がすかは重要な問題である。

これを回避するために, LSIには, 放熱基板という部分が必須となっている。この放熱基板用材料のスペックとしては, 1) 高熱伝導性, 2) チップの材料であるSiに近い熱膨張係数, 3) 絶縁性が挙げられる。この点で窒化アルミニウム (AlN) 焼結体は, 高性能な放熱基板となり得る特性をもち, また, 一部では実際に応用されているが [1], AlNは製造コストが高いという点で, 現行の基板材料であるAl₂O₃に対して不利な立場にあるのが現状である。このような理由から, AlN焼結体を安価に製造するための研究が望まれることとなった。AlNの低温焼結に関する研究は, その範疇にはいる。焼結温度を低下させることにより, 電力コストを削減するのである。

もともと, AlNが高熱伝導率をもつことを理論的に示したのは, Slack等である [2]。その報告によれば, 熱伝導率は, 319 W/mKであり, また, 絶縁体のAlNが熱を伝える機構は, Al-N結合のフォノンであると推定された。また, AlNの熱伝導率を低下させる要因は, AlN粒子の結晶構造中に存在する格子欠陥 (Alの欠陥など) や不純物などであると推定された。実際の測定値として, AlN単結晶の熱伝導率は, 285 W/mKで

* 中央大学理工学部物理学科 (〒112-8551 東京都文京区春日 1-13-27)

あるとの報告がある [3]。

この報告に伴い、AlN 焼結体の熱伝導率も高いことが容易に推定されたが、当時、AlN の焼結体を得るためには、2000°C 以上の高温と高圧条件が必須であった。同時に、Ponthieu 等 [4] によれば、純粋な AlN 粉末の粒子は、大気中の水蒸気と容易に反応してしまい、その結果、AlN 粒子表面上には、Al-O (Al(OH)₃ や最終形である Al₂O₃) という酸素を含む層が生成していることがわかっている。このため、高温 - 高圧下での熱処理の際、この AlN 粒子表面上に存在していた Al-O という酸素成分が AlN 粒子の結晶中に拡散してゆき、その結晶構造中に Al の欠陥が生成するため、得られた AlN 焼結体の熱伝導率は非常に低い値であるということもわかっている。

この問題に対して、米屋等 [5] は、AlN に希土類酸化物もしくはアルカリ土類酸化物を焼結助剤として添加することにより、常圧下での焼結を可能にしたばかりでなく、1800°C まで焼結温度を低下させて AlN 焼結体を得ることに成功し、さらには、その熱伝導率をも向上させた。その後報告された AlN 用焼結助剤の中では、Y₂O₃ と CaO が最も有名な焼結助剤となった。特に、Y₂O₃ 助剤系については、AlN の焼結過程において、添加した Y₂O₃ は AlN 粒子表面に存在する Al-O(Al₂O₃) 成分と反応して Y-Al-O 系酸化物を形成すること、また、その際、その Y-Al-O 系酸化物は融解し、その融解生成した液相により AlN の焼結が促進されるという予想が提出された。さらに、篠崎等 [6] は、AlN 焼結過程における Y-Al-O 系酸化物の形成は、Al-O 成分が AlN 粒子結晶中に拡散していくのを防いでいるという「トラップ効果」を提唱した。このトラップ効果のおかげで、AlN 粒子結晶中の Al の欠陥が減少し、熱伝導率が向上するのである。その後、熱伝導率に関しては、上野等 [7] は、Y₂O₃ を焼結助剤に用いて、カーボンのセッター中、1930°C - 96 時間という高温 - 長時間の熱処理をすれば、AlN 焼結体でも 260 W/mK という熱伝導率が得られることを示した。この結果、AlN 焼結体の熱伝導率は、単結晶の熱伝導率 (285 W/mK) に近づき、AlN 焼結体の応用が現実のものとなったのである。

次の目標は、冒頭で示したように、AlN 焼結体をより低温で製造する技術を見出すことであった。これは、一般的には、AlN の低温焼結と呼ばれている。低温焼結のコンセプトは、前述した Y-Al-O 系酸化物の液相が AlN の焼結を促進するという予想がもとになっている。より低い温度で液相になるような焼結助剤を探索し、実際に AlN の焼結助剤として採用するのである。最初に考えられたのは、Y₂O₃ などの酸化物を YF₃ などのフッ化物に変更することにより、融点もしくは溶融分解温度を低下させるという考え方である。フッ化物中では、価数の小さな F⁻ が存在しているため、その物質自体の融点は、酸化物よりもずっと低いからである。YF₃ を添加した AlN 焼結体については、学会などでは東芝の発表が種々あるが、論文では、本木等の報告 [8] がある。しかし、フッ化物添加の問題点は、AlN 焼結体中に比較的移動しやすい F⁻ が存在するため、AlN 焼結体の絶縁抵抗が低下する可能性があることと、高温での熱処理中 AlF₃ という揮発性のフッ化物が発生してしまう点である。このような理由から、実際の応用には不向きであるとの危惧があり、フッ化物以外の低温焼結助剤の探索が行われたのである。その結果、見出された助剤系が、Y₂O₃ と CaO の混合系助剤であった [9-14]。

堀口等 [12] や加曾利等の報告 [13] によれば、3wt%Y₂O₃-1wt%CaO や 3wt%Y₂O₃-1wt%CaO-0.25wt%LaB₆ という組成の助剤が非常に有効であることがわかっている。この低温焼結助剤系の考え方は、Y₂O₃、CaO、Al₂O₃ (AlN 粒子の表面に存在する) 3 元系相図中に、1600°C 付近に共晶点をもつ組成があるという事実からよっている [15]。この組成を AlN に添加したのである。さらには、より共晶点の低下を狙ってホウ素を含む化合物を添加したのである。報告 [13] では、得られた焼結体の密度、粒界相の同定、TEM による観察と元素分析、曲げ強度と熱伝導率について記述されているが、熱処理条件が少なく、AlN 結晶格子の格子定数や SEM 観察図などが記載されていない。

本報告は、上記論文には記載されていない条件による熱処理と評価を行うことで、AlN の低温焼結に関するより多くの知見を得るためのものである。実際には、次の 3 種類の焼結助剤を選択した。1) 3wt%Y₂O₃-1wt%CaO、2) 3wt%Y₂O₃-1wt%CaO-0.25wt%LaB₆、3) B:3wt%Y₂O₃-1wt%CaO-0.25wt%B₂O₃。LaB₆ と B₂O₃ の相違は、両物質共に、同じ B (ホウ素) を含むのであるが、後者の場合には、AlN の焼結や熱伝導率に影響を与えると考えられている酸素 (O) を含んでいる点である。偶然にも、0.25wt% LaB₆ 中の B のモル数と 0.25wt% B₂O₃ 中のモル数はおおよそ同じである。これら試料を種々の条件で熱処理することにより得られた焼結体について、収縮率、密度、SEM 観察、X 線回折実験による粒界相の同定と AlN 結晶格子の格子定数などを調べることにより、AlN の低温焼結過程について考察するとともに、レーザーフラッシュ法に

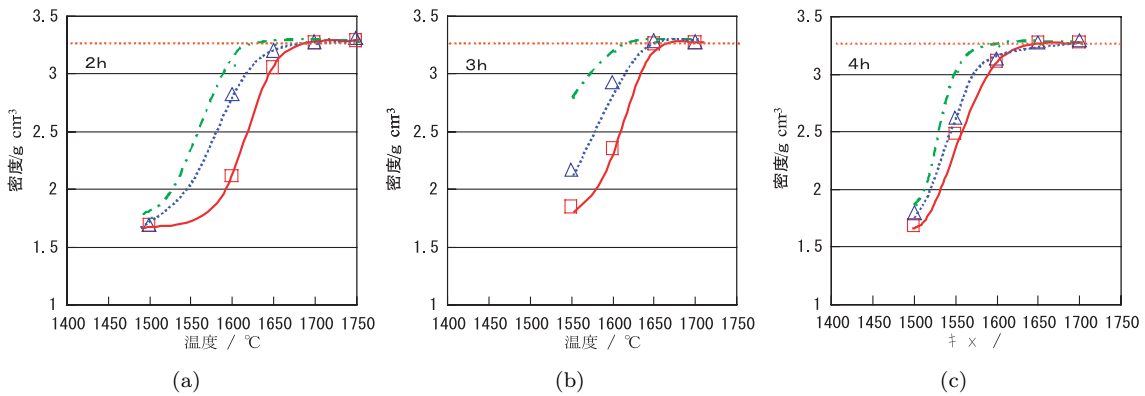


図 1 試料の密度の温度依存性
(a) 2h, (b) 3h, (c) 4h

より熱伝導率を測定したので報告する。

2. 実験

本実験では以下の 3 種類の焼結助剤系を用いた。

3wt%Y₂O₃-1wt%CaO (以下, N と記述)

3wt%Y₂O₃-1wt%CaO-0.25wt%LaB₆ (以下, L と記述)

3wt%Y₂O₃-1wt%CaO-0.25wt%B₂O₃ (以下, B と記述)

AlN 粉末に上記の焼結助剤 N, L, B をそれぞれ添加した出発原料粉末は, 下記の要領で製作した。AlN (トクヤマ製: F グレード), CaCO₃ (レアメタリック製: 純度 99.99%) を 900°C で脱炭酸して得た CaO, Y₂O₃ (レアメタリック製: 純度 99.999%), LaB₆ (ワコウジュンヤク製: 試薬 1 級), B₂O₃ (レアメタリック製: 純度 99.999%) 粉末試薬を合計 50 g 秤量後, アルミナ製ボール (300 g) と n-ブタノール (120 ml) を溶媒に用いたボールミルで 4 h 湿式混合行なった。エバポレーターで n-ブタノールを溶媒分離した後, 目開き 212μm の篩に混合粉末を通した。このようにして得られた混合粉末を出発原料粉末とした。

出発原料粉末を 400°C の箱型炉内で 30 min 乾燥したあと, 1.5 g 秤量し金型で 12 mmφ のペレット状に一軸成形 (840kgf/cm²) した。得られたペレットを AlN 製の容器に入れ, さらに熱処理中に C(g) が進入するのを防ぐためアルミナルツボで覆った。このアルミナルツボをカーボン炉に入れて, 常圧下 1 L/min で窒素ガスを流し, 焼結温度 1500 ~ 1750°C, 保持時間 2~ 4 h の各条件で熱処理を行なった。また, 熱伝導率測定用に 1800°C - 2 h の熱処理も行なった。得られた焼結体に関して, 直径および質量の測定, 緻密化した試料については, アルキメデス法による密度測定および, SEM による破断面の微細構造の観察, 粉末 X 線回折実験による試料中の構成相の同定及び AlN 結晶格子の格子定数の算出を行なった。その際, 標準 Si 粉末で角度補正を行った。また, 焼結体試料の熱伝導率については, レーザーフラッシュ法を用いて得られたデータを対数法で処理することにより求めた。

3. 結果と考察

1500 ~ 1750°C の温度 - 保持時間 2 ~ 4 h で熱処理して得られた N, L, B 試料の密度の焼結温度と保持時間依存性を図 1(a), (b), (c) に示した。図中の記号: □, ○, △ は, それぞれ, N, L, B 試料に対応している。試料の密度は, 温度の上昇に伴い, 1550 ~ 1650°C の温度領域で急激に上昇した後, 飽和する形を示した。どの試料でも, 完全に緻密化した場合, 密度は 3.28 ~ 3.29 g/cm³ で飽和した。ただし, LaB₆ や B₂O₃ というホウ化物を添加していない N 試料の密度は, 2 h 保持の場合, この値に到達していない結果となり, また, 3

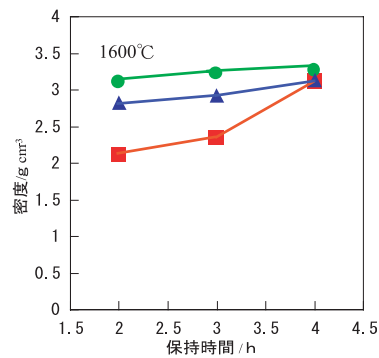


図 2 試料の密度の保持時間依存性 (1600°C の場合)

表 1 XRD により固定された粒界相 (保持時間 2, 3, 4 h 共に同様)

温度/°C	AlN 以外に同定された相			
1500	YAP	YAM	CaYAlO ₄ (多)	CaYAl ₃ O ₇
1550	YAP	YAM	CaYAlO ₄	CaYAl ₃ O ₇ (微量)
1600	YAP	YAM	CaYAlO ₄	CaYAl ₃ O ₇
1650	YAP	YAM	CaYAlO ₄ (微量一定)	CaYAl ₃ O ₇ (一定)
1700	YAP	YAM	CaYAlO ₄ (微量一定)	CaYAl ₃ O ₇ (一定)

h, 4 h の場合も, その緻密化の割合は, L, B 試料と比較して低いと感じられた。この完全に緻密化した場合の $3.28 \sim 3.29 \text{ g/cm}^3$ という密度の値は, 加曾利等の結果 [13] と一致している。さらに詳しく見てみると, 1600°C の場合では, 密度は, L, B, N の順で大きな値となった。この傾向は, 他の保持時間 - 温度でも同様の傾向が見られた (同図)。これらの結果から, LaB₆ や B₂O₃ は, AlN の緻密化に効果的であることが言える。特に, LaB₆ 添加の場合には, 1600°C - 4 h の熱処理により完全に緻密化した試料を得ることが可能であった。収縮率の温度 - 保持時間依存性の結果も, 密度の場合と全く同様な結果となった。完全に緻密化した場合の収縮率の飽和値は, 約 21% であった。試料の熱処理による重量減少率については, どの試料でも温度依存性は全く見られず, およそ 1% で一定の値となった。これは, ペレットから染み出しも見られなかったため, 成形体中に存在した水が熱処理中に蒸発したことがその理由と考えられる。

低温焼結という観点での LaB₆ 添加の優位性を示すために, 最低焼結温度である 1600°C の場合における保持時間と密度の関係を図 2 に示した。図中の記号: \circ , \triangle , \square は, それぞれ, N, L, B 試料に対応している。すべての試料において, 保持時間を延ばせば, 試料密度は増加する傾向が見られることがわかる。同時に, LaB₆ 添加の試料の密度は, どの時間においても, 他の試料よりも大きな密度をもつことが確認された。

1500~1700°C の各温度で保持時間 2 h 熱処理した試料の破断面の SEM 写真を図 3 示した。1500°C では, N, L, B のどの試料の場合も, AlN 粒子の粒径は, 原料粉末の粒子径である $0.6 \mu\text{m}$ に近いが, これらが多少つながってネックを形成していることがわかった。1600°C では, どの試料でも, それらネックが太くなり, AlN の粒径も大きくなっているが, LaB₆ 添加の試料の場合には, 緻密化した AlN 特有の鋭角的なエッジが観察され, AlN の焼結がより低温で起こっていることがわかった。1650°C になると N および B 試料でも鋭角的なエッジが観察されるが, ポア-も多く見られた。これに対して, LaB₆ 添加の試料ではポア-は見られず, また, その密度は, 3.28 g/cm^3 であり, 完全緻密化体の密度 (加曾利等の結果 [13]) と同じであった。この熱処理温度領域において (1500~1650°C), AlN の粒子の粒径や微構造は大きく変化するが, この結果は, この領域で密度と収縮率が急上昇する結果と一致していた。さらに, 1700°C になると, N 試料も含めすべての試料にポア-は, ほとんど見られなくなったが, この結果も, 密度測定の結果と一致していた。

粉末 X 線回折実験により同定された試料中の AlN 以外の相 (以下, 粒界相) を, まとめて表 1 に示した。試料 N, L, B のどの試料においても, 粒界相の変化は同表のようになり, ホウ素添加による顕著な相違は見られなかった。同定された粒界相は, YAlO₃(YAP), Y₄Al₂O₉(YAM), CaYAlO₄, CaYAl₃O₇ の 4 種類で

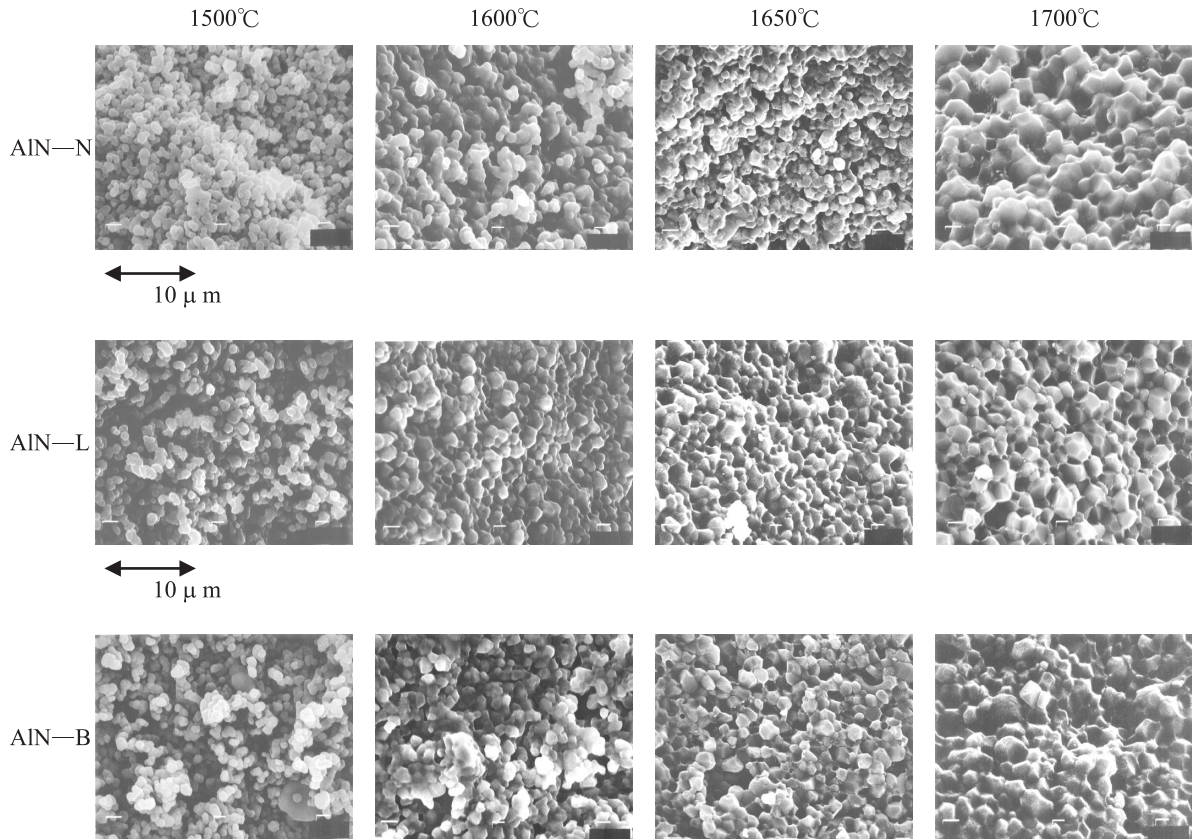
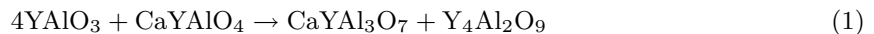


図 3 各温度で 2 h 熱処理した試料の破断面の SEM 写真

あった。表中、物質名の右横に示されている矢印は、回折ピークから見た相の増減を示している（この場合、正確な定量性はない）。1500°C の低温では、YAP と YAM および、CaYAlO₄ と微量の CaYAl₃O₇ が見られた。しかし、1550 °C から、CaYAl₃O₇ がはっきりと確認されるようになった。Y₂O₃-CaO-Al₂O₃ 相図 [15] によれば、最も低融点もしくは分解点を持つ相は、CaYAl₃O₇ である（1650°C 付近）。各相の同定と増減から、1550 ~ 1650°C における反応を、おおまかではあるがまとめてみると、下記 (1) となる。



この反応が進行すると CaYAl₃O₇ が生成するという結果とこの温度領域において密度と収縮率が急上昇した結果を考え合わせると、CaYAl₃O₇ の生成と AlN の緻密化の間には相関があることが予想される。推測であるが、これは、低融点物質である CaYAl₃O₇ が生成することにより粒界相の一部が液相状態になり、AlN が「液相焼結」的焼結挙動をとるため、より低温で緻密化したことを示しているのではないかと考えられる。

一方、より高温もしくは長時間（2 h では、1650°C 以上、3 h、4 h では、1600°C 以上）になると、CaYAlO₄ 相は、X 線的には、おおそ確認されず、また、CaYAl₃O₇ の X 線回折ピークは明らかに確認されるが、その強度の熱処理温度依存性は見られなかった。同時に、YAlO₃ は減少しながら、Y₄Al₂O₉ は増加する傾向が顕著に見られた。この結果から、この時起こる反応は、これに X 線では観測されない Al₂O₃ が関与した (2) と推定される。本反応が発生する熱処理条件においては、試料は完全に緻密化している。緻密化しているにもかかわらず、粒界では、下記の反応が起こるようである。この反応は、篠崎等 [6] が示したトラップ効果を示す反応の内の 1 つと同一である。



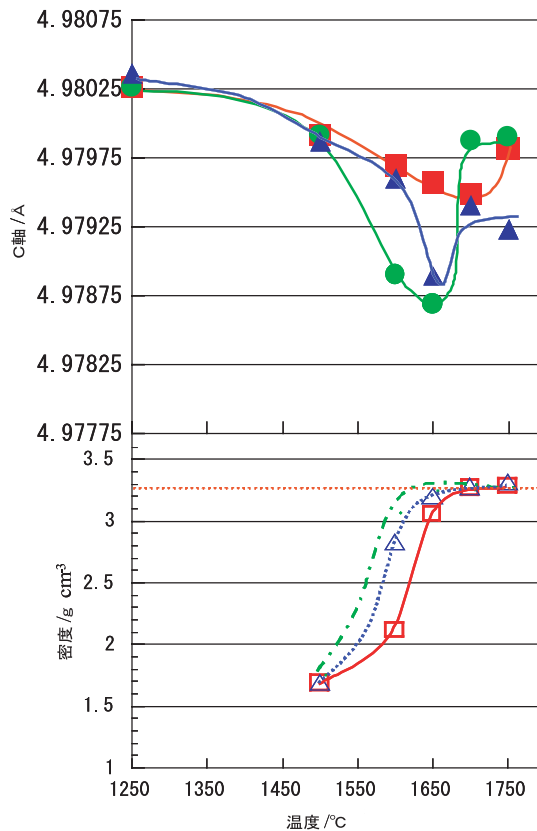


図 4 AlN の結晶格子の c 軸と密度の熱処理温度依存性

AlN 粒子の結晶格子の c 軸の熱処理温度依存性と密度の熱処理温度依存性（ともに、2 h 保持）を、同時に図 4 示した。3 h, 4 h のデータでも同様な結果が得られている。図中の記号：○, □, △ および ●, ■, ▲ は、それぞれ、N, L, B 試料に対応している。一般的な傾向としては、どの試料においても、c 軸は、熱処理温度の上昇に伴い減少してゆき、最小値をとった後、再び回復（増加）するという結果となった。この結果を詳細に見ると、最も低い温度から c 軸が減少し始めるのは、L 試料（LaB₆ 添加）、次が、B 試料（B₂O₃ 添加）であり、また、L 試料、B 試料ともに、減少度も比較的大きな値であった。これに対して、N 試料では、c 軸の減少割合はあまり顕著ではない。一方、高温における c 軸の回復（増加）について見ると、L 試料、N 試料では、c 軸はおおよそ同じ値に回復するが、B 試料では、c 軸は回復するものの、最終値は他の試料と比較して小さい結果であった。

次に、これら c 軸の変化と試料の密度の熱処理温度依存性の関係を調べてみる。同図からわかるように、熱処理温度が上昇するに伴い c 軸が減少し始めると同時に、密度が上昇するという傾向が見られことがわかる。さらに温度が上昇すると試料の密度は、一定値となり緻密化が完了するが、この時、いったん減少した c 軸は回復する結果となっている。

これを考察してみる。Slack 等 [2] によれば、AlN 粒子の結晶格子の c 軸とその格子中に固溶した酸素量との間には、下記の関係 (3) があることがわかっている。一方、全く同様な格子定数 c と固溶酸素量の関係のデータを、Goto 等 [16] や Takada 等 [17] が報告している。これらのデータは最近のものであり、その信頼性も高いと考えられる。これらデータを、Slack 等が出した関係式 (3) に当てはめると式 (4) となる。

両関係式ともに、 Δc は格子定数の変化、 Δn は酸素量の変化である。関係式中にマイナス (-) 符号がついているのは、固溶酸素量 Δn が増加すると、格子定数 Δc は減少することを示している。また、 n_0 および c_0 は、AlN 格子中に酸素が全く存在しない場合の窒素の個数と格子定数 c を示している（実際には、260 w/mK 材

表 2 各試料の熱伝導率

	1700°C - 3h	1800°C - 2h
L 試料	141	180
B 試料	131	158
N 試料	—	136

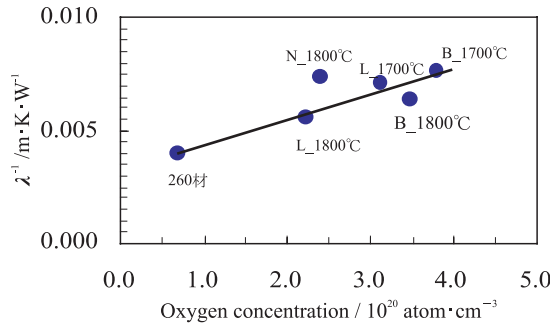


図 5 試料の熱抵抗 (1/λ) と AlN の結晶格子中の固溶酸素濃度

に近い)。実験値からの概算では、 n_0 と c_0 は、それぞれ、 4.79×10^{22} atom/cm³, 4.9816 とされている。(3) と (4) の相違は、傾き (- 0.021 と - 0.0516) のみである。

$$(\Delta c / c_0) = - 0.021 \times (\Delta n / n_0) \quad (3)$$

$$(\Delta c / c_0) = - 0.0516 \times (\Delta n / n_0) \quad (4)$$

上記 2 つの関係式が示しているのは、固溶酸素量の増加により c 軸が収縮 (減少) するのは、AlN 結晶格子の窒素 (N³⁻) サイトに酸素 (O²⁻) が固溶した場合、電気的中性則を満たすために、アルミニウムの欠陥 (Al³⁺) が生じ、その結果、格子が収縮するからであると考えられている。本研究結果を上記考察の上で考えてみると、c 軸は、試料の密度や収縮率が急激に増加し始める熱処理温度領域 (1500~1650°C) において減少するが、c 軸の減少を格子中のアルミニウムの欠陥の増加とすれば、この欠陥により Al や N の相互拡散が促進されるため、AlN の緻密化が容易となるのではないかと考えられる。このイメージは、欠陥 (穴) が生成するので拡散しやすいという「固相焼結」的であると思われる。

しかし、この 3wt%Y₂O₃-1wt%CaO-0.25wt%LaB₆, B₂O₃ 系の AlN の緻密化挙動がさらに複雑であるのは、X 線実験からの粒界相の熱処理温度依存性の部分で述べたように、1500~1650°C の温度領域で、前述 (1) 式の反応が起こり低分解物質である CaYAl₃O₇ が生成するため、粒界相もしくはその一部が「液相状態」になり AlN の緻密化が「液相焼結」的に促進されるのではないかとこの考察が関与してくる点である。現時点でのデータからこれらを総合して考えると、AlN の低温焼結挙動は、「固相焼結的な要素」と「液相焼結的な要素」が関係した複雑なものであると結論される。より詳細な考察を得るためには、今後、さらに多くの実験データの取得が必須である。

1700°C - 3 h 及び、1800°C - 2 h で熱処理した試料の熱伝導率 λ の測定値を表 2 に示した。なお、N 試料については、1800°C - 2 h の場合のみを示した。1700°C - 3h では、L 試料 (LaB₆ 添加) と B 試料 (B₂O₃ 添加) の熱伝導率は、L 試料の方が高い値であるが、その差はあまり大きくなかった。これに対して、1800°C - 2 h で熱処理した試料では、L 試料と B 試料の差は大きくなった。さらに詳細に考察するために、この結果を、以前 Slack 等 [2] が提案した「熱抵抗 (1/λ)」は、「AlN 粒子の結晶格子中に固溶する酸素の濃度 (個数)」に比例する (直線関係) という関係に当てはめてみることにする。データの出し方をつぎに示した。熱抵抗は、熱伝導率の逆数 (1/λ) である。また、AlN 粒子の結晶格子中に固溶する酸素の個数は、測定した格子定数 c と前述の信頼性の高い関係式 (4) から概算した。結果を図 5 に示した。同図には、260 w/mK 材の結果もプロットしてある。N 試料以外のデータについては、熱抵抗 (1/λ) と格子中の固溶酸素量の間には、おおよそ直線関係が見られた。すなわち、AlN 結晶格子中の固溶酸素量が増加すると、熱抵抗 (1/λ) が増加

する（熱伝導率 λ は減少する）。この結果は、従来どおり、固溶酸素量が増加すると Al の欠陥が増加し、フォノンの散乱が多く起こるため、熱抵抗が増加する（熱伝導率は減少する）という考察で説明されると考えられる。言い換えれば、上記の直線性がおおよそ成り立つという結果は、完全に緻密化した L 試料（ LaB_6 添加）や B 試料（ B_2O_3 添加）では、それらの熱伝導率は粒界の影響はほとんど受けないことを示しているとも考えられる。また、L 試料（ LaB_6 添加）よりも B 試料（ B_2O_3 添加）の熱伝導率が低いのは、 LaB_6 には存在しない B_2O_3 中の「酸素」が、熱伝導率を低下させている原因であると思われる。実際に、B 試料の固溶酸素量は、L 試料と比較して大きな値である。また、N 試料が関係式から外れるのは、その試料の AlN 粒子の熱伝導率が低いのではなく、緻密化が完全ではないため、粒界の影響を受けているのではないかと考えられる。今後、より多くのデータの取得が望まれる。

4. まとめ

3wt% Y_2O_3 -1wt%CaO を含む窒化アルミニウムの低温焼結に及ぼす LaB_6 、 B_2O_3 の添加効果に関して調べた結果、次のことがわかった。

- 1: AlN の低温焼結に対して、ホウ化物（ LaB_6 と B_2O_3 ）は有効に働く。特に、 LaB_6 添加の場合、 1600°C - 4 h で緻密な焼結体（ $\rho = 3.28 \text{ g/cm}^3$ ）を得ることができた。
- 2: 焼結挙動に関しては、AlN の焼結挙動は、AlN 粒子の結晶格子の窒素サイトに酸素が固溶することでアルミニウムの欠陥が生ずるため原子の拡散が促進されるという「固相焼結」的な機構と、AlN 粒子の粒界で起こる Y-Al-Ca-O 系酸化物の化学反応に依存した粒界相の部分的な液相化により促進される「液相焼結」的な機構が同時に関与した複雑な焼結挙動であると思われる。
- 3: 熱伝導率に関しては、低温焼結助剤を用いても、完全に緻密化した AlN セラミックスの熱伝導率は、従来からの報告と同様に、AlN 粒子中のアルミニウムの欠陥量（数）に依存しており、粒界の影響はあまり受けないことがわかった。
 今後は、さらに多くのデータを取得することにより、より詳細な考察を行い、AlN の低温焼結を明らかにしていく予定でいる。

謝辞

本研究は、中央大学理工学研究所の研究補助（1999～2000 年度の共同研究）を受けました。ここに謝意を表します。また、本研究を遂行するに当たり、試料作成について補助をしていただいた森谷義明氏、今村誠氏および、熱伝導率の測定について補助をいただいた梨本誠氏に感謝の意を表します。

参考文献

- [1] W. Werdecker and F. Aldinger, "Aluminum Nitride – An Alternative Ceramics Substrate for High Power Applications in Micro Circuits," IEEE Trans. Compon., Hybrids. Manuf. Technol., **7**(4) (1984) 399-404.
- [2] G. A. Slack, "Nonmetallic Crystals with High Thermal Conductivity," J. Phys. Chem. Solid, **34** (1973) 321-335.
- [3] G. A. Slack and T. F. Mcnelly, "AlN Single Crystals," J. Crystal Growth, **42** (1977) 560-563.
- [4] WE. Ponthieu, P. Grange, and B. Delmon, "Proposal of a Composition Model for Commercial AlN Powders," J. Europ. Ceram. Soc., **8** (1991) 233-241.
- [5] K. Komeya, H. Inoue, and A. Tsuge, "Effect of Various Additives on Sintering of Aluminum Nitride," Yogyo Kyokai-shi, **89**(6) (1998) 330-336.
- [6] K. Shinozaki, K. Anzai, T. Takano, A. Tsuge, and K. Komeya, "Sintering Behavior and Thermal Conductivity of Y_2O_3 -added AlN Ceramics by pressureless Sintering," p. 43 in Proceedings of

22nd Symposium on the Basic Science of Ceramics Society of Japan, Tokyo, Japan, 1984.

- [7] F. Ueno and A. Horiguchi, "Grain Boundary Phase Elimination and Microstructure of Aluminum Nitride," *Europ-Ceramics* **1** 383-387.
- [8] S. Motoki, S. Yokota, K. Kawasaki, K. Baba, and N. Shohata, "Higher Thermal Conductivity of AlN and Lower Temperature Sintering of AlN Ultrafine Powder Synthesized by Induction Thermal Plasma Process," p.16 in Proceedings of Annual Meeting of Ceramics Society of Japan, Tokyo, Japan, 1991.
- [9] T. B. Troczynski and P. S. Valecillos, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72(8)** (1989) 1488-1491.
- [10] 内山一郎, 寺尾公一, 日本セラミックス協会年会講演予稿集, (1993) 1A05.
- [11] K. Watari, M. C. Valecillos, M. B. Brito, M. Toriyama, and S. Kanzaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79(12)** (1996) 3103-3108.
- [12] 堀口昭宏, 加曾利光男, 角野裕康, 上野文雄, 日本セラミックス協会第9回秋季シンポジウム講演予稿集, (1998), 2B23.
- [13] M. Kasori, H. Sumino, A. Horiguchi, and F. Ueno, "Mechanical and Thermal Properties of Low Temperature Sintered AlN," *Ceramics Transaction*, **83**, (1998) 485-492.
- [14] K. Watari, H. J. Hwang, M. Toriyama, and S. Kanzaki, *J. Mater. Res.*, **14(4)** (1999) 1409-1417.
- [15] Y.Yu. P. Udalov, Z. S. Appen, and V. V. Parshina, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, **24(10)** (1979) 1549-1553.
- [16] 五戸佳子, 上野文雄, 加曾利光男, 堀口昭宏, 日本セラミックス協会年会講演予稿集, (1993), 1A10.
- [17] 高田和哉, 米倉一郎, 石本竜二, 日本セラミックス協会秋季シンポジウム講演予稿集, (1990), 6-2D11.