

酸フッ化物の合成と AlN セラミックスの焼結助剤への利用 Synthesis of oxyfluoride and use as sintering aid for AlN ceramics

応用化学専攻 東原 巧実
HIGASHIHARA takumi

1. 緒言

窒化アルミニウム(AlN)は、優れた熱伝導性と電気絶縁性をもつ材料であり、これらの特性を活かし、半導体デバイスやセンサーを実装するための放熱基板材料として用いられている。AlN 粉末を焼結する際に、アルカリ土類属酸化物や希土類酸化物を助剤として添加することで、AlN セラミックスの緻密化や熱伝導率の向上を促進することが確認されている[1]。

本研究では、AlN の新しい焼結助剤の探索を目的とし、酸フッ化物である YOF と NdOF を AlN に添加して焼結を行い、緻密化と熱伝導性への影響を調査した。また、助剤として用いる YOF と NdOF の合成条件についての報告例も少ないため、一般的な固相反応法で合成を行い、構成相に及ぼす合成条件の影響を調査した。

2. 実験

2.1. 酸フッ化物の合成実験

YF₃ と Y₂O₃ を等モルで秤量し、乳鉢と乳棒を用いて1時間の粉碎混合を行った。その後、混合粉末を1g量りとり、内径φ12mmの金型に入れ、80MPaで一軸加圧成型を行いペレット状にした。得られたペレットをアルミナ製のるつぼの上に置き、箱形焼結炉で熱処理を行った。大気下で400°Cから950°Cまでの任意の温度に加熱し、10分間保持した後、電気炉からペレットを取り出して急冷させた。このようにして熱処理した試料を粉碎し、X線回折(XRD)を用いて生成物の同定を行った。同様の実験をNdF₃とNd₂O₃の混合物に対しても行った。

2.2. AlN セラミックスの焼結助剤への利用

XRDにより酸フッ化物が合成できていることが確認されたペレット試料を、遊星ボールミルを用い400rpmで30分間粉碎した。AlN粉末とこの酸フッ化物粉末の質量比が95:5となる

よう秤量し、乳棒と乳鉢で1時間混合した後、アクリルバインダーを1wt%添加した。その後、80MPaの一軸加圧成形により直径12mmの円柱状のペレットにし、AlN粉末を詰め粉として用いてカーボン製のるつぼに入れ、高周波誘導加熱炉を用いて焼結を行った。焼結条件は常圧の窒素雰囲気下で、昇温速度25°C/min、1650°Cまたは1800°Cにて2時間キープとし、焼結後は室温まで炉冷した。その後、試料の表面を研磨し、アルキメデス法による密度の測定、走査型電子顕微鏡(SEM)による試料表面の微構造の観察、レーザーフラッシュ法による熱拡散率の測定を行った。

3. 結果及び考察

3.1. 酸フッ化物の合成実験

図1の(a)にYF₃とY₂O₃、(b)にNdF₃とNd₂O₃を焼結した試料のXRD測定の結果を示す。(a)では450°C以上で、(b)では650°C以上で原料のMF₃とM₂O₃(M=Y, Nd)のピークが消え、目的としていたMOF(M=Y, Nd)のピークのみが観測された。

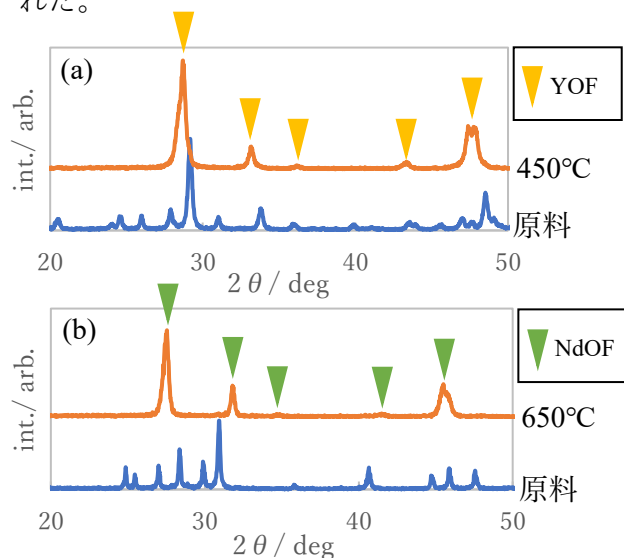


図1 焼結後と原料のXRD測定結果
(a)YF₃+Y₂O₃ (b)NdF₃+Nd₂O₃

原料のそれぞれの融点は、 YF_3 が 1152°C 、 Y_2O_3 が 2410°C 、 NdF_3 が 1374°C 、 Nd_2O_3 が 2272°C であるため、固相反応によって反応が進行していることがわかる。焼結温度が 650°C 以下で、焼結時間が10分という条件は、固相反応法で物質を合成する条件としては、非常に低温かつ短時間である。これは、原料に含まれる酸素とフッ素のイオンの大きさが起因していると考えられる。

固相反応は、原料の粒子と粒子の間で、原子またはイオンが移動することによって固体同士の反応が起こるとされている。反応に高い温度を必要とするのは、熱によって原子やイオンの運動エネルギーを高めなければ、それらが粒子間で移動することができないからである。本実験の系では、原料に酸素とフッ素が含まれているが、酸化物イオンは 1.38\AA 、フッ化物イオンは 1.30\AA [2]とサイズが近いため、結晶構造的に無理なくイオンが入れ替わることができ、少ないエネルギーで反応が進行すると考えられる。また、いずれのアニオンもイオン半径が小さいため、結晶中での拡散が起こりやすいことも低温かつ短時間で熱処理で合成が可能となる要因として考えられる。

3.2. AlN セラミックスの焼結助剤への利用

表1に、YOFとNdOFを助剤として添加して焼結を行ったAlNセラミックスの相対密度および熱伝導率を示す。YOFを添加した系では、 1650°C 以上で理論密度に近い密度をとることがわかった。この緻密化が促進された背景には、助剤のYOFが焼結温度付近でAlN表面の自然酸化層の Al_2O_3 と液相を生じさせるためであると考えられる。

YOFを助剤とし、 1800°C で焼結したときのSEM画像を図2(a)に示す。画像上白色に見える助剤成分が黒色のAlN粒子の隙間を埋めるように均一に存在していることがわかる。この画像より、加熱中にYOF由来の液相が生じたことが予想される。加熱中に液相が生じると、AlN粒子同士がより密になるように再配列が起こ

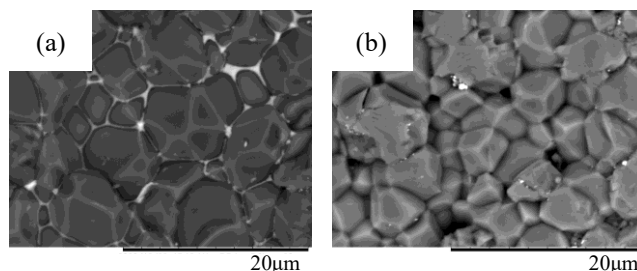


図2 1800°C で焼結したAlNセラミックス表面
(a)助剤 YOF (b)助剤 NdOF

るため、隙間が埋まることに加え、粒子同士の接面が増え、AlN粒子の液相への溶解と再析出による粒成長も促される。そのため、YOFを添加した系では高密度化が達成できたと考えられる。 1650°C より 1800°C で焼結した方が相対密度が小さいが、それは残存していた助剤の一部が蒸発したことが要因として考えられる。

一方、図2(b)のNdOFを助剤として作製した試料のSEM画像を見てみると、粒子同士の間に隙間が空いている。このことから、NdOFを添加した系では、焼結温度付近で液相が生じなかったことから、YOFを添加した系よりも相対密度が小さくなったと考えられる。

また、YOFを添加した系で高熱伝導性を示した理由としては、YOF由来の液相がAlN粒内の固溶酸素を除去したことによりAlNが高純度化されたこと、さらに高温では液相が粒子の間から外に向けて移動し、粒子同士が直接接合されたためであると考えられる。

4. 結論

YOFとNdOFの合成において、固相反応としては非常に低温かつ短時間の合成が可能であることがわかった。これは、酸素とフッ素のイオン半径が小さく近いことにより、イオンの交換や拡散が容易に行われるためであると考えられる。

また、YOFを助剤としてAlNセラミックスを合成したところ、液相焼結による緻密化と粒成長が起こり、熱伝導率が高い試料を得ることができた。

引用文献

- [1] K. Komeya, H. Inoue, A. Tsuge, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **1981**, 89, 58-64.
[2] R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **1976**, A32, 751.

对外発表

なし

表1 相対密度および熱伝導率

助剤 (焼結温度)	相対密度 [%]	熱伝導率 [W/m·K]
YOF(1650°C)	99.3	156
YOF(1800°C)	98.8	209
NdOF(1650°C)	75.6	73
NdOF(1800°C)	93.4	145