

## 酸化物とホウ化物を焼結助剤に用いた窒化アルミニウムの低温焼結

研究代表者 大石 克嘉 (中央大学理工学部応用化学科)

共同研究者 高橋 洋一 (中央大学理工学部応用化学科)

### 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から、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には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要となっている。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。しかし、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Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対して不利な立場にある。このような理由から、AlN焼結体をいかに安価に製造するかという問いに対して、AlNの低温焼結が挙げられる。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。

AlNは難焼結性であるため、焼結助剤なしでは、約2050°Cの温度で加圧焼結しなければならなかった。このため、従来焼結助剤として、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が用いられてきた[1]。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加により、AlNの焼結温度は、約250°C低下し1800°Cとなっただけではなく、常圧下で焼結可能となった。焼結温度低下の要因は、理論的には理解されていないが、実験的には、焼結中に、AlNの粒界(周り)に酸化物の液相が存在することである、といわれている。ここでいう酸化物とは、添加したY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAlN表面上に存在していたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との反応生成物であるY<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>などのY-Al-O酸化物である。

前回、AlNの粒界にさらに低い温度で液相を導入するために、酸化物を低融点化させる効果をもつ酸フッ化物のYOFをY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の代わりに焼結助剤として添加してAlNの焼結を試みた。その結果、AlNの低温焼結は実現することがわかった。しかし、フッ化物を用いた場合、有害なフッ化物の気体が生成することも明らかとなった。このため、我々は、フッ化物ではない焼結助剤を探索し、新たにホウ

化物がAlNの焼結に有効であるという予想を得たので、今回、ホウ化物を添加したAlNの焼結挙動を調べたので報告する。

### 2 実験

今回の実験では焼結助剤として以下の三種類の系を添加し、ホウ化物添加によるAlNの焼結への影響を調査した。

N: 3wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 1wt%CaO

L: 3wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 1wt%CaO - 0.25wt%LaB<sub>6</sub>

B: 3wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 1wt%CaO - 0.25wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

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を下記の要領で製作した。AlN(トクヤマ製Fグレード)、CaCO<sub>3</sub>(純度99.99%)を900°Cで脱炭酸して得たCaO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(純度99.999%)、LaB<sub>6</sub>(純度97%)、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(純度99.99%)粉末試薬を合計50g秤量後、アルミナ製ボール(300g)とn-ブタノール(120ml)を溶媒に用いたボールミルで4h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30min乾燥したあと、1.5g秤量し金型で12mmφのペレット状に一軸成形(840kgf/cm<sup>2</sup>)した。できたペレットを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1L/min.で窒素ガスを流し、焼結温度1500~1750°C、保持時間2~4hの各条件で熱処理を行なった。得られた焼結体は、直径・重量測定、SEMによる微細構造の観察、粉末X線回折実験による相の同定及び格子定数の算出を行なった。また、緻密化の進んだ試料に関してはアルキメデス法を用い密度測定を行なった。

### 3 結果と考察

図1~3に保持時間2~4hの焼結助剤N, L, Bを添加した焼結体の収縮率と重量減少率の温度依存性を示した。

焼結の進行度の目安となる収縮率は、焼結温度が上昇するにつれて増加し21%で飽和した。これはAlNの緻密化

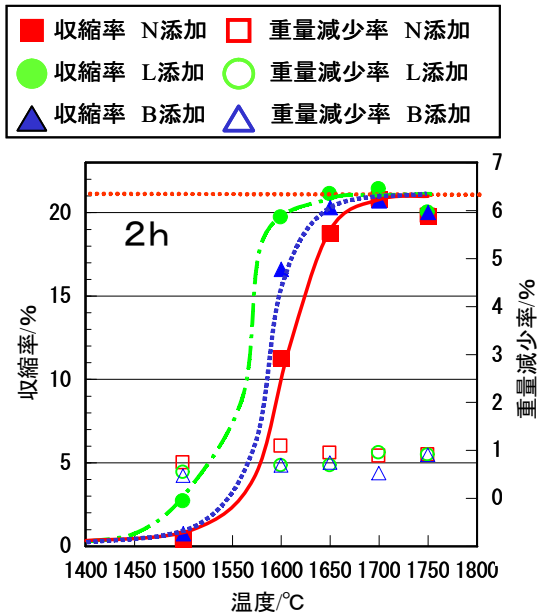


図1 収縮率と重量減少率の温度依存性（保持時間 2h）

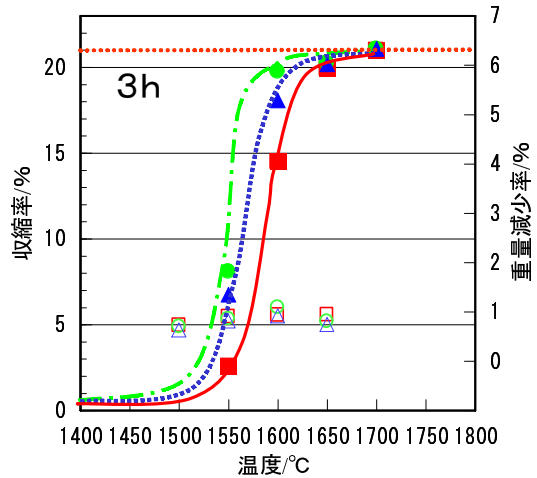


図2 収縮率と重量減少率の温度依存性（保持時間 3h）

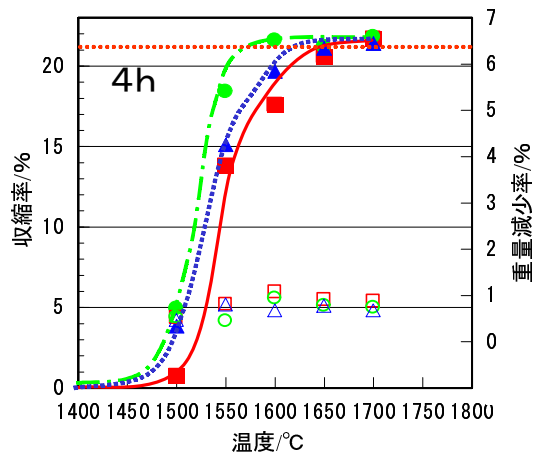


図3 収縮率と重量減少率の温度依存性（保持時間 4h）

が焼結温度の上昇と共に進み、飽和した時点でAINの緻密化が完了に近づくと思われる。さらに詳しく見ていくと、

図1の1600°CではL, B, Nの順で大きな値を示している。そして、図2と図3の収縮率が飽和点に到達していない各温度についても同様である。収縮率は焼結の進行度の目安となるので、このことから焼結助剤としてL, B, Nの順でAINの緻密化に有効であると言える。

重量減少率については温度依存性は見られず、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ためと思われる。

図4～6には保持時間2～4hでの、密度の温度依存性を示した。

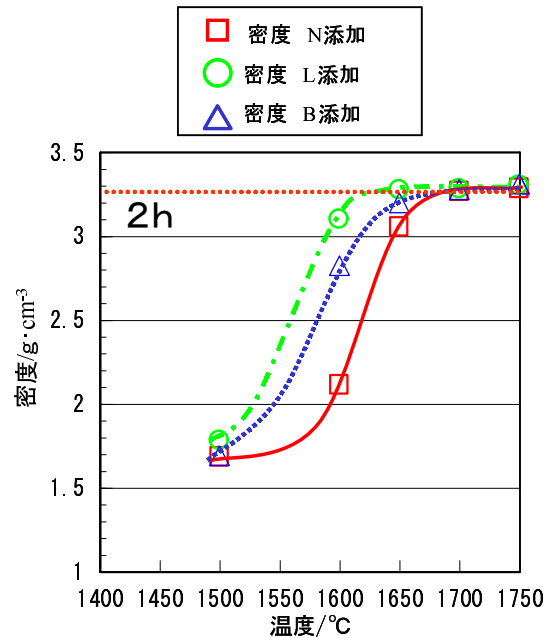


図4 密度の温度依存性（保持時間 2h）

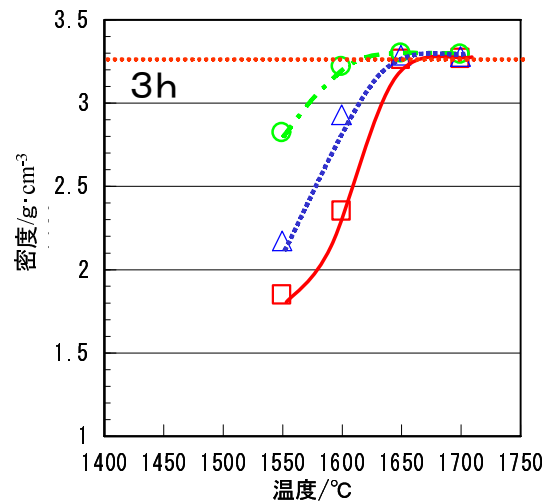


図5 密度の温度依存性（保持時間 3h）

密度は温度が上昇するにつれて増加し、 $3.28\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ で

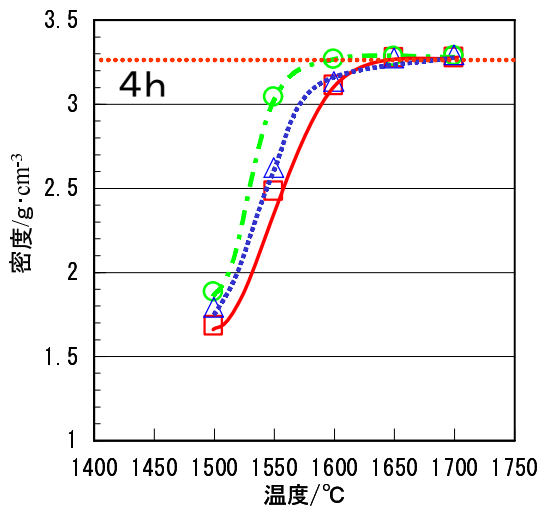


図6 密度の温度依存性（保持時間 4h）

飽和した。これは AlN の緻密化が、焼結温度の上昇と共に進行するためであり、飽和点に達した試料については緻密な焼結となっていた。さらに詳しく見ていくと、保持時間 2h である図 4 の 1600°C では、L, B, N の順で大きな値を示している。そして、図 5 と図 6 の密度が飽和点 ( $3.28\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) に到達していない各温度についても同様である。このことから焼結助剤として L, B, N の順で緻密化に効果的であることが言える。つまり、ホウ化物添加が AlN の緻密化を促進し、特に LaB<sub>6</sub> が有効であることが確認された。

図 7 には焼結温度 1600°C における保持時間と焼結密度の関係を示した。N, L, B 添加すべての試料について、密度は焼結温度と共に上昇した。このことから、焼結温度を上げるだけでなく、保持時間の延長でも緻密化に効果があること確認された。

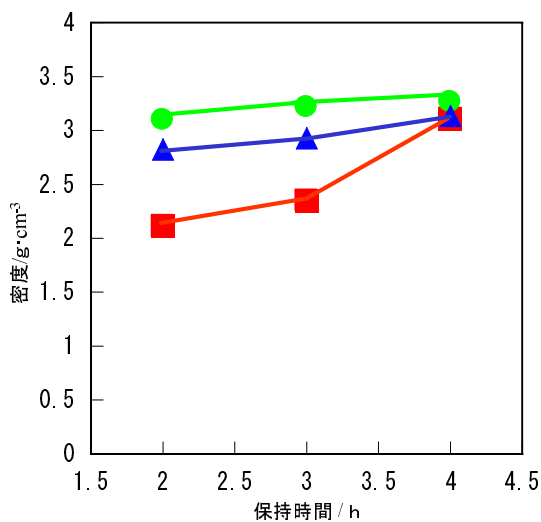


図7 保持時間と焼結密度の関係（焼結温度 1600°C）

ひきつづいて低温焼結という観点から図 4 ~ 6 を見ていく。他の助剤より効果的と思われる L に関して、密度が飽和点に到達した温度は保持時間 2, 3h では 1650°C であったが、保持時間 4h ではさらに低温で 1600°C となった。緒言で述べたように、市販の AlN は Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加して 1800°C で焼結体を得ていることを考えると、今回 1600°C で緻密な焼結体を得たことは低温焼結という点から考慮すると良好な結果が得られたと言える。

図 8 は、SEM で撮影した熱処理していない AlN 原料粉末と焼結後の AlN セラミックスの破断面の写真である。原料粉末 (a) の粒子径はおよそ 0.6μm の粒子であることが確認できる。4h, 1600°C で熱処理した焼結体 (b) の写真は粒成長がおこり、角がつき粒子と粒子の間もなく緻密な焼結体となっている様子が観察できる。

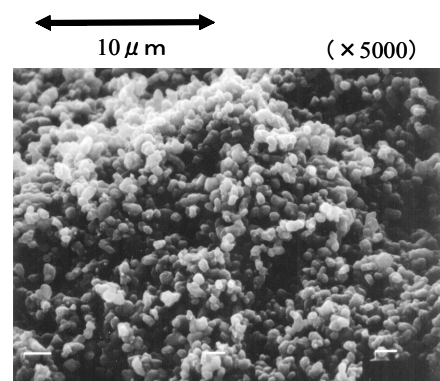


図 8-a AlN 原料粉末（非加熱）

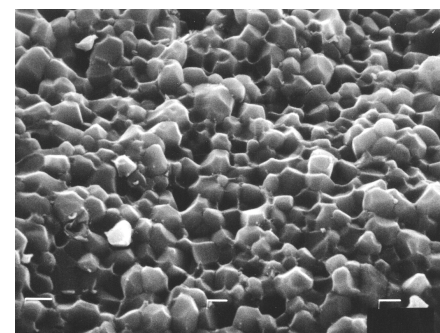


図 8-b AlN セラミックスの破断面（保持時間 4h, 焼結温度 1600°C）

図 9 には AlN 結晶格子の C 軸と密度の温度依存性を示した。特に C 軸の変化と緻密化過程に注目して見ていく。焼結温度の上昇と共に緻密化が進む。これに対応して C 軸の減少が確認された。そして、緻密化が完了したと思われる付近では C 軸の増加が見られた。C 軸の減少が起こるのは次のように考えている。

市販の AlN は約 1wt%の酸素を含んでいる。その多くは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として存在し、熱処理中に下記の反応がおきて

いると考えられている。酸素原子は AlN 結晶格子内の窒素サイトへ置換される。窒素サイトへの三つの酸素原子置換は、電荷の埋め合わせのため一つの Al の空きが出来る。そのために C 軸の減少が起こるものと考えている。このようにしてできた AlN 結晶格子内の空孔を利用して、原子の移動が促進され緻密化が進行していくと考えている。

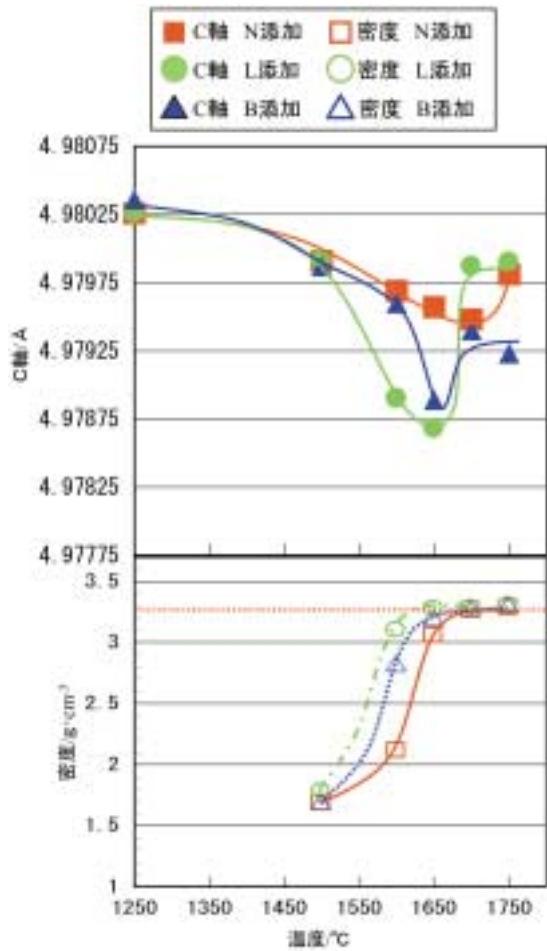
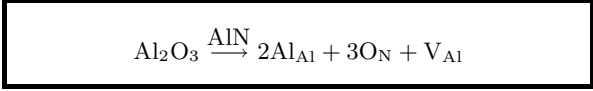


図9 C 軸と密度の温度依存性 (保持時間 2h)

熱伝導率の測定を、1750°C - 2 時間の試料と今回最も低温で焼結された 1600°C - 2 時間の試料について行った。その結果、前者の熱伝導率は、166W/mK であったのに対して後者では、121W/mK であった。低温焼結は、焼結温度の低減というところで効果をもっているが、熱伝導率に関しては、マイナスの効果をもつことがわかった。今後は、低温かつ高熱伝導性の焼結助剤を検討していく予定でいる。

#### 4 まとめ

焼結助剤としてホウ化物を検討した。今回使用した三種の助剤のうち、LaB<sub>6</sub> を使用した系が低温焼結にはもっとも効果的であるという結果が得られた。焼結条件をさまざまに変えて詳細な実験をおこなった結果、4h での熱処理により 1600°C という比較的低温で緻密な焼結体を得た。また、AlN 結晶格子の C 軸の変化と緻密化過程には相関があることが確認できた。

今後、得られた良質な AlN セラミックスの熱伝導率を測定し、高熱伝導性についても併せて検討していく。

#### 参考文献

- [1] A. Horiguchi, F. Ueno and M. Kasori, K. Shinozaki and A. Tsuge, Proceedings of 25<sup>th</sup> Symposium on Basic Science of Ceramics, Ceramics Soc. Jpn., 1987, p.155.