

フッ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 研究員 大石 克嘉 (中央大学理工学部応用化学科)

共同研究者 研究員 高橋 洋一 (中央大学理工学部応用化学科)

1 はじめに

最近のトピックスの1つに、我々を取り巻く環境問題がある。京都會議で決定された二酸化炭素などの排出量に関する国際的な規制は、日本にとって非常に重く重大な問題である。特に自動車業界では、CO₂やNO_xなどの排出量が台数に比例するため、深刻である。

この問題に対して、自動車業界は台数を維持または増大させながら、CO₂やNO_x排出量を減少させるために、従来のガソリン燃焼に加え、部分的に電気を使用した車を発表している。

車の発進時に電気を使用する以上、瞬時に大電流を制御するLSIチップ(回路)が必須であるが、同時に、このチップが電流制御の際に必ず発熱することも避けられない問題である。

一方では、世界的なレベルでのコンピュータの普及も、増加の一途をたどっている。コンピュータの心臓であるCPUはLSIからなっている。そのクロック周波数も年々上昇している。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(AIN)焼結体は、高性能な放熱基板となり得る。しかし、AIN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。このような理由から、AIN焼結体をいかに安価に製造するかという問いに対して、AIN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。

AIN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、Y₂O₃が用いられてきた¹⁾。Y₂O₃の添加により、AIN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、AIN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Y₂O₃とAIN表面上に存在していたAl₂O₃との反応生成物であるY₃Al₅O₁₂などのY-Al-O酸化物である。

今回、AIN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Y₂O₃の代わりに焼結助剤として添加してAINの焼結を試みる。その結果から、AINの低温焼結は実現するのか、について調べた。本報告は、研究の中間報告である。

2 実験

試料調整の手順を次に示した(図1)。AIN-5wt%YOFの出発原料粉末を調整するために、AIN粉末試薬(トクヤマ製Fグレード)47.5gとYF₃(純度99.9%)とY₂O₃(純度99.99%)から合成したYOF2.5gの計50gを秤量した後、アルミナ製のボールと*n*-ブタノール溶媒を用いたボールミルで4時間混合した。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。

真空デシケーター内で乾燥を行なった出発原料粉末を1g秤量した後、丸型成形器で12mmφ、厚さ約10mmのペレットを、また、0.3gを秤量した後、20×4mm²の角型成形器により、20×4×5mm³の試料ロッドを得た。得られた成型体の質量、直径、長さ、厚さなどを測定した。

このようにして得られた成型体の熱処理を次の要領で行った。成型体をAIN製のサヤに入れた後、このサヤをアルミナ製のつぼ内に入れた。このアルミナ製のつぼを黒鉛抵抗炉内に入れ、1気圧の窒素ガスを1ℓ/min.の流速で流しながら、種々の温度で、2時間、3時間、4時間、5時間で熱処理を行った。熱処理後得られた丸型試料については、それらの質量、直径、厚さを測定することにより、熱処理前後の試料の重量減少率、収縮率、密度を測定した。この中で完全に緻密化した試料については、アルキメデス法により密度を測定した。同時に、得られた角型試料については、その一部を粉砕した後、粉末X線回折測定を行い、相の同定を行うとともに、格子定数の測定を行った。角型試料の小片では、走査型電子顕微鏡(以下SEM)による粒径の観察を行なった。

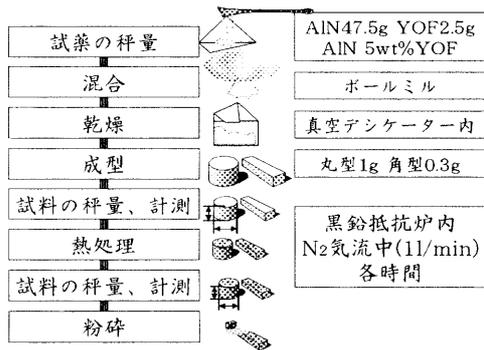


図1 実験手順

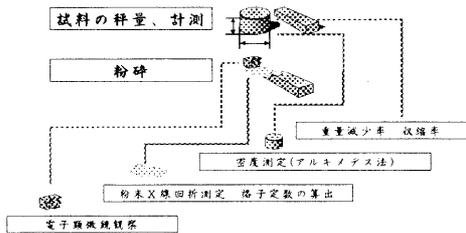


図2 評価方法

3 結果と考察

YOF 添加の場合の焼結性を他の焼結助剤と比較するため、 Y_2O_3 を添加した試料および何も添加しない（無添加）試料も同時に、種々の温度で、2時間熱処理した。これら試料についての収縮率の温度依存性と密度の温度依存性の結果を図3と4に示した。

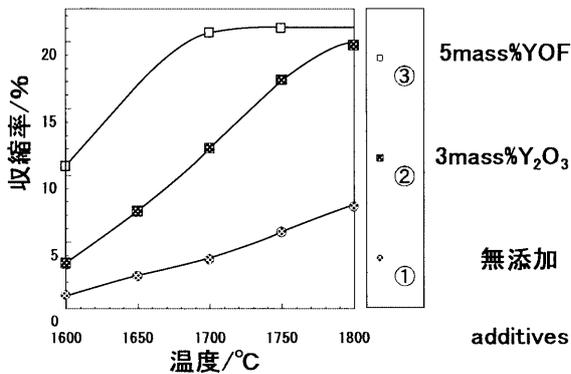


図3 収縮率の温度依存性

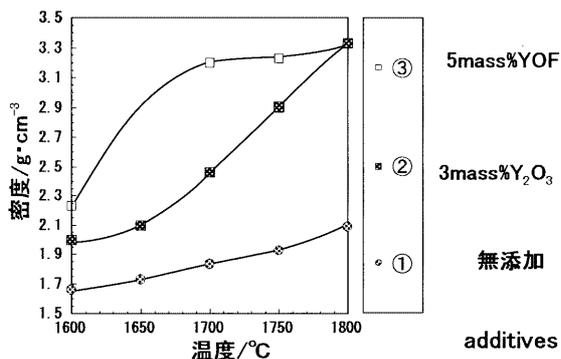


図4 密度の温度依存性

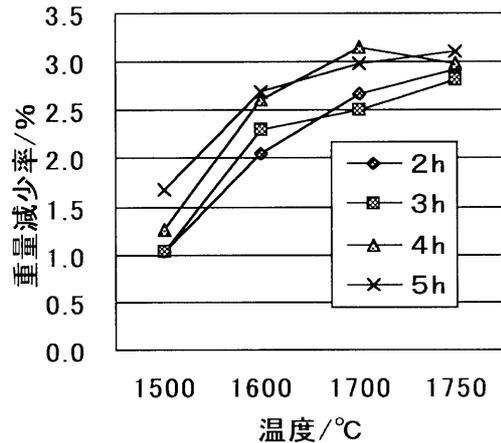
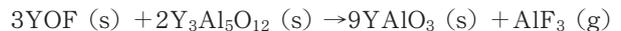
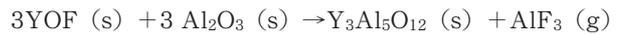


図5 重量減少率の温度依存性

図3からわかるように、YOF 添加の AlN 焼結体の収縮率は、1600°Cの時に、すでに他の2つの場合よりも大きい。また、同時に、図4から同様な傾向が見られる。これは、YOF 添加の試料が、低温領域の熱処理ですでにセラミックス化しつつあることを示している。

この結果から考えて、これ以下では YOF 添加の試料についてのみ、より詳細な熱処理実験を行った。これら試料の熱処理前後の重量減少率の焼結温度依存性を図5に示した。

同図から、重量減少率は焼結温度の上昇に伴い増加する傾向が見られる。X線回折実験による試料中の相の同定の結果から、この重量減少の原因は下記の2つの反応であると推定されている。重量減少は気相種である AlF_3 (g) によるのである。



したがって、重量減少は上記反応が起こっていることを示していると考えられる。細かく重量減少率を見ると、焼結温度が同じでも、焼結時間が長い場合の試料については、重量減少率は大きい。これは反応時間が長いと反応がより進むという一般的な結果である。

一方、焼結の進行度と対応している収縮率と密度の温度-時間依存性を図6及び7に示した。収縮率も密度も焼結温度の上昇に伴い増加する傾向が見られる。これを、重量減少率の結果と考え合わせると、以下のことがわかる。熱処理中に AlN 粒子間で起こると考えられる上記反応が進行すればするほど、AlN の焼結はより進むという考察である。これは、おそらく、酸化物とフッ化物間の反応が発生する際に、フッ素成分が、酸素成分と

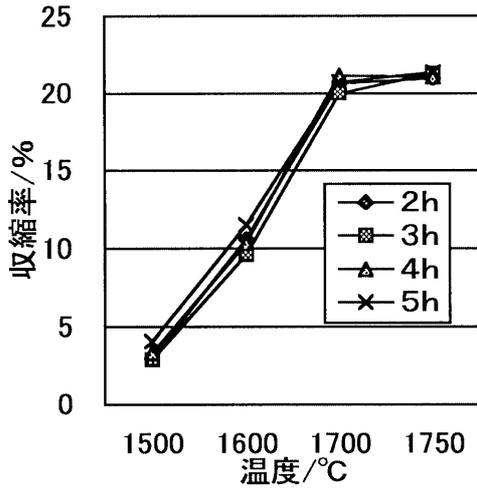


図6 収縮率の温度依存性

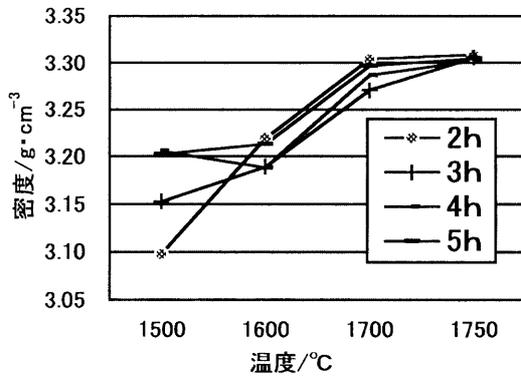


図7 密度の温度依存性

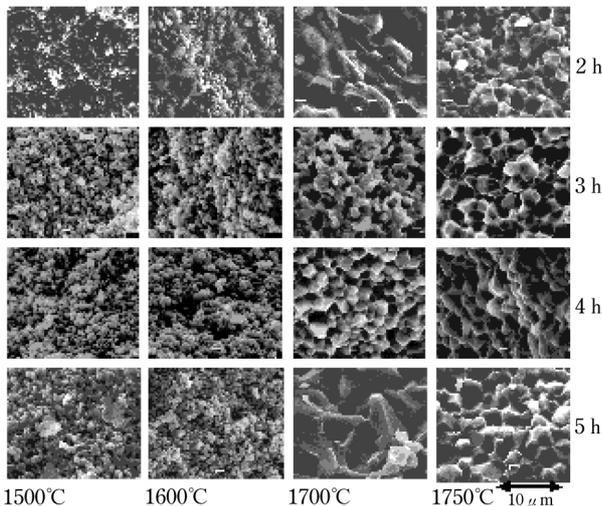


図8 種々の温度と時間で熱処理した試料焼結体の微構造 (SEMによる)

混じりあい、 $Y_3Al_5(O,F)_{12}$ などの低融点物質が生成し、この低融点物質が、AlN粒子間の低温液相となって、AlNの拡散を助けていることを示していると考えられる。

これまでの話では、重量減少率や密度などの測定が

ら、AlNの焼結性（緻密化）を考察してきたが、その焼結性を、ビジュアルに示すために、SEM顕微鏡で観察を行った。その結果を、図8に示した。まず、焼結温度が上昇すると、AlN粒子の粒子径は増加していることがわかる。1500°Cの比較的低温の領域では、AlN粒子は、丸い感じで小さくまた、隙間も多いが、1700°C以上の温度で熱処理した場合は、岩状で径も大きく隙間も見られないことがわかる。これら1700°C以上の熱処理試料の状態が、いわゆるセラミックスと呼ばれている。このAlN粒子の形状変化と粒子成長は、収縮率、密度の増加と一致している。

4 まとめ

AlNの焼結体を製造するにあたり、焼結助剤としてYOFを用いたもの、 Y_2O_3 を用いたもの、助剤を添加しなかったもの（無添加）を比較・検討した結果、収縮率や密度から、YOFを添加したものが最も焼結に対する効果が大きいことがわかった。

助剤としてYOFを用いた試料についてさらに詳細な実験を行なった結果、試料の完全な焼結は、約1700°Cで起こると考えられる。熱処理の時間を変化させることで、焼結温度を下げることができるかと思われたが、今回の結果に関しては、熱処理時間が2時間でも、5時間でも同じような結果となり、そのような兆しは見られなかった。

今後は、焼結助剤にYOFに、さらに Al_2O_3 を添加することにより、さらなる低温化をめざすとともに、得られた良質なセラミックスの熱伝導率を測定し、従来の場合と比較・検討していく予定である。

参考文献

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