共晶組成をもつ Y_2O_3 - Al_2O_3 系助剤添加 AlN セラミックスの焼結挙動と熱伝導率森谷義明[†]・今村 誠・加曽利光男・大石克嘉

中央大学理工学部応用化学科, 112-8551 東京都文京区春日 1-13-27

Sintering Behavior and Thermal Conductivity of AlN Ceramics with Y_2O_3 - Al_2O_3 Additives Having Eutectic CompositionYoshiaki MORIYA[†], Makoto IMAMURA, Mitsuo KASORI and Katsuyoshi OH-ISHI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Chuo University, 1-13-27, Kasuga, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8551

We investigated sintering behavior and thermal conductivity of AlN ceramics sintered with sintering additives having the eutectic point composition (at 1760°C) in the phase diagram of the Y_2O_3 - Al_2O_3 system. We used two kinds of additives, which were 2 mass%: Y_2O_3 -3 mass%: Al_2O_3 , and 4 mass%: Y_2O_3 -6 mass%: Al_2O_3 . In the sintering temperature range of 1600-1700°C, the shrinkage of the samples increased, and the formation of neck between the AlN particles progressed with the increasing temperature, while the lattice parameter c of the crystal lattice in the AlN particle contracted. It was suggested that the particle growth due to the neck formation related with the contraction of the c parameter although the size and shape of the AlN particle were still small and round in the temperature range. However, for the samples sintered at 1750°C, the size and shape unexpectedly increased and became hexagonal. The sudden changes of the size and shape nearly depended on the sintering temperature almost independent of sintering time (0.5-5 h). The results seem to suggest an important relation between full densification of AlN and liquefaction of the sintering additives. Thermal conductivity λ of the samples was very low value, which seems to depend on high oxygen concentration n in the AlN lattice. Further, the relation between thermal resistance ($1/\lambda$) and the oxygen concentration (n) did not strictly depend on the Slack's law for the relation for fully densified AlN ceramics. There seemed to be other factors on the low thermal conductivity.

[Received August 29, 2003; Accepted March 23, 2004]

Key-words: AlN ceramics, High thermal conductivity, Densification mechanism, Lattice parameter, Sintering additive, Al defect

1. 緒 言

現在, 世界的なレベルでコンピュータが普及し, 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 からできている. 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く, 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. また, エアコン, ハイブリッドカーなどにおいては, 大電流を制御するためにパワートランジスタというチップが使用されている. このトランジスタを用いた LSI では, クロック周波数はそれほどでもないが, 大電流を扱うために大量の熱が発生する. このような発熱量の上昇は, 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¹⁾.

最初 AlN が高熱伝導率をもつことを理論的に示したのは, Slack である²⁾. その報告によれば, 熱伝導率は 319 W/

(m·K) 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, 高圧と高温 (2000°C 以上) の条件が必須であった. 同時に, Ponthieu ら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 や最終形態である Al_2O_3) という酸素を含む層が存在していることが分かっている. このため, 高圧-高温下での熱処理の際, この AlN 粒子表面上に存在している Al-O という酸化物質層が AlN 粒子の結晶格子中に拡散していき, その格子中に 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分かっている.

この問題に対して, Komeya ら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, 更には, 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, Y_2O_3 と CaO が最も有名な焼結助剤となった. 特に, Y_2O_3 助剤系については, AlN の焼結過程において, 添加した Y_2O_3 は AlN 粒子表面に存在する Al-O (Al_2O_3) 層と反応して Y-Al-O 系酸化物を形成すること, また, その際 Y-Al-O 系酸化物は融解し, その結果生成した液相により AlN の焼

[†] 現在: 住友大阪セメント(株)新規技術研究所, 274-8601 千葉県船橋市豊富町 585

Now with New Technology Research Laboratory, Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd., 585, Toyotomi-cho, Funabashi-shi, Chiba 274-8601

結が促進されるという予想が提出された。更に、Shinozaki と Tsuge⁶⁾や Virkar ら⁷⁾は、AlN の焼結過程における Y-Al-O 系酸化物の形成は、Al-O 層が AlN 粒子の結晶格子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。このトラップ効果により、AlN 結晶格子中の 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、Ueno と Horiguchi⁸⁾は Y₂O₃ を焼結助剤に用いて、カーボンのセッター中 1930°C-96 h という高温-長時間の熱処理をすれば、AlN 焼結体でも 260 W/(m·K) 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/(m·K)) 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。

その後の研究の対象は、AlN 焼結体をより低温で製造する技術を見出すことに移っていった。この研究は、AlN の低温焼結と呼ばれている。低温焼結のコンセプトは、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。AlN の低温焼結に関する研究報告については、焼結助剤として知られている Y₂O₃ の酸素 (O²⁻) をフッ素 (F⁻) で置換した YOF や YF₃ 助剤系^{9)~13)}や、3 mass% Y₂O₃-1 mass% CaO や 3 mass% Y₂O₃-1 mass% CaO-0.25 mass% LaB₆ 系^{14)~19)}などの研究がある。これらの文献によれば、AlN は常圧の窒素雰囲気中 1600°C-数時間で完全に緻密化するところまで進んでいる。AlN の粒界で発生する焼結助剤酸化物の融解温度の変化については、Shinozaki らの報告²⁰⁾が詳しい。Shinozaki らは、純粋な酸化物間の相図に AlN からくる N 成分が加わると、相図上の液相線、固相線は更に低下するという示唆を与えている。

しかし、1600°C まで焼結温度が低下してもなお、AlN の焼結挙動がどのような様式であるのかという点については、種々の議論がある。従来から、AlN の焼結挙動は、「液相焼結的」であろう、という考え方はあるが、「固相焼結的」な挙動が全くないわけではない。Horvath ら²¹⁾は、焼結助剤を添加していない(無添加の場合)、炭素を添加した場合の AlN の焼結挙動について報告している。その報告によれば、1930°C-16 h の焼結条件において、助剤無添加の AlN は、その相対密度が約 90% まで緻密化することが分かっている。

AlN の焼結挙動に関してこれまで提出された報告を見てみると、収縮率、密度、 μm レベルの走査型電子顕微鏡 (SEM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察とその結果である粒子径などの情報から、その考察を組み立てている。これら従来の結果は非常に重要であり有用ではあるが、これからの研究においてはナノオーダーの解析結果にもとづいた微視的な考察が要求される。

このような AlN の焼結挙動に関する報告に対し、熱伝導率に関しては、おおむね一致した考え方が提出されていると思われる。Slack の考察²⁾に従えば、熱伝導率 λ は、AlN 結晶格子中の窒素 (N³⁻) サイトに固溶した酸素 (O²⁻) の量 n に相関をもっているとされている。すなわち、熱抵抗 $1/\lambda$ は、 n に比例する ($1/\lambda = 0.43n + 1/\lambda_0$)。この考察については、Goto ら²²⁾、Takada ら²³⁾、Watari ら²⁴⁾が報告しているように、窒素サイトに固溶した酸素量 n が増加すると、負のイオンが減少するので、電気的中性則を満たすために、+3 価の電荷を持つ Al が欠陥し、この Al 欠陥がフォノンを散乱するため、熱伝導率が低下すると考えられている。

その一方で、上記報告^{22), 23)}の中に記載されているもうひとつの重要な部分は、AlN 結晶格子中の酸素量 n が増加すると、その結晶格子の c 軸値が減少するという、 n と c 軸値の相関が示されている部分である。このように、熱伝導率に関しては、す

でに、 c 軸値というナノ・オングストロームレベルの測定が行われていたことになる。その考察によれば、酸素が極めて少ない AlN 焼結体 (260 W/(m·K) 材) と比較すると、酸素量 n が多い AlN 焼結体は、Al の欠陥が多いと同時に、その c 軸値が小さな値であり、また熱伝導率の値も低いということになっている。また、Harris ら²⁵⁾の結果によれば、200 W/(m·K) 以上の熱伝導率をもつ AlN 焼結体の c 軸値は、その熱伝導率の上昇に伴い大きくなることも分かっている。

ここで AlN の焼結挙動に戻って、固相焼結のメカニズムの中の一つに、格子欠陥は原子拡散 (焼結) を促進させるという考え方があることに注意すると、 c 軸値 (Al の欠陥) の変化と AlN の焼結挙動の間にも相関があるではないかという推論が出てくる。このような意味でも、 c 軸値の測定は重要な意味をもつと思われる。最近、Tatami ら²⁶⁾や Nakata ら²⁷⁾により、 c 軸の変化と AlN の焼結性の相関に関する的確な報告も提出された。

本研究の目的は、Y₂O₃-Al₂O₃ 相図²⁸⁾中の最も低温の共晶点 (1760°C) である Y₂O₃:Al₂O₃=2:3 mass% の組成を、AlN に焼結助剤として添加したものを試料とし、評価方法に従来の収縮率、密度、SEM 観察のほかに、AlN 結晶格子の c 軸値の測定を加える。それらの結果をもとにして、AlN の焼結過程を、固相的部分と液相的な部分にわけて考察することにより、少しの新たな視点を見いだすことを第一の目的としている。また、その熱伝導率に関しても、 c 軸値をもとにした Slack プロット²⁾を行うことにより、その熱伝導率が粒子内の Al の欠陥、もしくは粒界の状態 (気孔や粒界相など) に対してどのように依存しているのかについて調べることを第二の目的としている。

2. 実験

2.1 出発原料粉末の調整

(1) 焼結助剤に用いる Y₂O₃ と Al₂O₃ の 2 元系相図の 1760°C における共晶点温度を調査するために、Y₂O₃ 粉末 (レアメタリック、純度 99.99%) と Al₂O₃ (和光純薬工業、試薬級) の粉末をそれぞれ指定量比 (Y₂O₃:Al₂O₃=2:3 [mass%]) となるように全体で 1.0 g 秤量した後、Al₂O₃ 製乳鉢中で乳棒を用いて 1 h 手動混合を行うことにより得られた酸化物混合粉末を出発原料粉末とした。

(2) 実際に上記酸化物を AlN に添加した場合における AlN の焼結挙動を調べるために、下記に示した 2 種類の試料を調整した。この際、調整は、①及び②ともに AlN 粉末粒子表面に存在する酸素量 (0.9 mass%) を考慮した。

① AlN:Y₂O₃:Al₂O₃=95:2:3 [mass%]

② AlN:Y₂O₃:Al₂O₃=90:4:6 [mass%]

市販の AlN 粉末 (トクヤマ、F グレード、酸素量は 0.9 mass%) に、上述の Y₂O₃ 粉末と Al₂O₃ 粉末を上記目的組成となるように、全体 (AlN と助剤を含めて) で 50 g となるように秤量した後、ポリボットに入れ、溶媒として n -ブタノール 120 ml と Al₂O₃ 製のボールを 300 g を添加した。このポリボットを、回転台上で 4 h 回転させることにより混合を行った。次に、ボールの除去及び、エバポレーターによる溶媒の除去の後、目開き 212 μm のふるいに通して造粒を行った。このようにして得られた粉末を出発原料粉末とした。

2.2 熱処理

(1)、(2)の場合ともに、出発原料粉末を真空デシケーター内で 20 min 乾燥し、約 82 MPa で錠剤型に一軸成形した。熱処理

前の直径を測定した後、試料を AlN 製の鞘に入れ、またその周囲を Al_2O_3 製るつぽで覆った。このるつぽを黒鉛抵抗炉に入れ、ロータリーポンプを使用して炉内部を真空にした。真空度が 4 Pa 以下になったことを確認した後、乾燥窒素ガスを充填した。その後、常圧下、1 l/min の窒素ガス気流中で次の条件で熱処理を行った。

(1) 助剤として用いる酸化物混合物の共晶点温度調査の条件は、1650~1800°C で、おおよそ 6 min 保持した。

(2) 実際に上記焼結助剤を添加した AlN の場合は、1600~1750°C で、0.5~5 h 保持した後、炉冷した。(1)、(2)の場合ともに、昇温速度は 10°C/min とした。

2.3 評価方法

(1) 熱処理後、試料全体の写真を撮影した。また、試料の一部を粉砕して SEM により試料断面(微細構造)の観察を行った。

(2) 熱処理前と熱処理後の直径から収縮率を算出した。緻密化が不完全な試料については、ノギス測定レベルでの密度を概算したのに対し、完全に緻密化した試料については、水を溶媒に用いたアルキメデス法により密度を測定した。

SEM により試料破断面の微構造を観察した。粉砕した試料を XRD (Cu $K\alpha_1$ 線) で調べることで、試料中の相の同定を行うとともに、AlN 結晶格子の格子定数を算出した。AlN 試料の格子定数は、標準 Si 粉末 (リガク電機製, RSRP-43275G) を内部標準として、ステップ幅を 0.020°, サンプリグ時間を 4.80 s で、AlN の 101°(211), 104°(114), 109°(212), 111°(105), 118°(204), 125°(300) の 6 本の回折ピークと標準 Si の 106°(440), 114°(531) の 2 本の回折ピークを測定した後、最小自乗法により決定した。

試料の熱伝導率 (λ) については、常温~600°C の温度領域においてレーザーフラッシュ装置を用いて測定したデータを対数法²⁹⁾で処理することにより求めた。また、比較のために、260 W/(m·K) 材と呼ばれる高熱伝導性 AlN セラミックスと完全に緻密化させた AlN-5 mass% Y_2O_3 (1800°C-100 min, 1800°C-300 min, 1800°C-1000 min) の四つの試料の熱伝導率も同様に測定した。

3. 結果と考察

(1) 2:3 mass% の比に混合した $Y_2O_3:Al_2O_3$ 混合粉末試料ペレットを熱処理した結果を述べる。1650°C~1750°C の熱処理温度では、温度の上昇に伴い収縮率は増加したが、試料の融解は起こらなかった。しかし、1800°C の熱処理において試料ペレットは融解した。この結果から、この酸化物混合物 ($Y_2O_3-Al_2O_3=2:3$ [mass%]) の融解 (共晶点) 温度は 1750~1800°C の間にあることが分かり、既報の結果 ($Y_2O_3-Al_2O_3$ 相図)²⁸⁾ と一致していることが確認された。

(2) XRD により、試料① (AlN : $Y_2O_3:Al_2O_3=95:2:3$ [mass%]) 中に AlN 以外に同定された相 (以下、粒界相) は、 $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) と Al_2O_3 であった。この結果は、前述の相図²⁸⁾に示されている生成物相と同一であった。これに対して、焼結助剤を 2 倍に増やした試料② (AlN : $Y_2O_3:Al_2O_3=90:4:6$ [mass%]) においては、1600°C 以下の熱処理の場合 YAG と Al_2O_3 相が同定されたが、熱処理温度が 1650°C 以上の場合には、YAG のほかに、 Al_3O_3N ($Al_2O_3 \cdot AlN$)³⁰⁾ が同定され、同時に Al_2O_3 相の回折ピークは、ほとんど消失した。本 Al_3O_3N 相は、McCauley らの相図³¹⁾中に記載されている種々の AlON 相と ICDD データをもとに調査した結果、同定された。一例として、1700°C-2 h の試料②の XRD パターンを図 1 に示す。こ

Fig. 1. X-ray diffraction pattern obtained from AlN (sample ②) with 4 mass% Y_2O_3 and 6 mass% Al_2O_3 sintered at 1700°C for 2 h.

Fig. 2. Dependence of shrinkage of the sample ① and sample ② on the sintering Temperature and time (□ sample ① and △ sample ②).

で Al_3O_3N の生成について考えてみる。序論でも述べたが、AlN の焼結過程中において AlN 粒子表面や粒界に存在する Al_2O_3 成分が、AlN 結晶格子中に拡散・固溶していくことやその固溶限界が存在することは、既に知られている。本試料では、その固溶限界をゆうに超える Al_2O_3 を添加しているため、粒界と AlN 結晶格子間の酸素濃度勾配は高い。このため、Al-O 成分は酸素の固溶が限界に達してもなお、AlN 中に拡散しようとするはずである。おそらく、この濃度勾配が AlN と Al_2O_3 を直接反応させて、その中間生成物のような Al_3O_3N ($Al_2O_3 \cdot AlN$) を生成させるのだと考えられる。特に、 Al_2O_3 添加量が多い試料②では、XRD によりその存在が検出されるほど明らかなのと思われる。また、試料①中にも、XRD では検出されない Al_3O_3N が存在すると予想される。

試料①と②における収縮率の熱処理温度依存性を図 2 に示

す。試料① (□) においても、試料② (△) においても熱処理温度が上昇するにつれて、試料の収縮率は増加した。また、1750°Cで熱処理したほとんどの試料の収縮率が20%に達した。また、熱処理時間にかかわらず、1600~1700°Cの熱処理温度では、試料①の収縮率に比べて、試料②の収縮率の方が大きい値を示した。しかし、1750°Cにおいては添加した焼結助剤の組成に関係なく、試料①、②ともに、収縮率は20%前後の同じ値に達した。

試料①の破断面の微構造 (SEM) 写真を図3 (a) に示す。1600~1700°Cでは、各時間において AlN 粒子間のネック形成が見られたが、大きな粒成長はあまり確認できなかった。しかし、1750°Cの熱処理の場合には、保持時間によらず急激に粒成長が進行し AlN 特有の角張った形状が観察され、AlN の完全な緻密化が示唆された。ここで、SEM 観察と密度の値を比較してみる。1750°Cで熱処理した試料の密度測定の結果を保持時間で示すと、0.5 h では3.28 g/cm³、1 h~2 h では3.29 g/cm³、3 h~5 h では3.30 g/cm³、であった。密度の値は、3 h 以上の場合 3.30 g/cm³ で一定となった。この結果から、保持時間が0.5 h、1 h、2 h の試料の場合、SEM 写真では完全に緻密化しているように見えるが、密度の値から見ると、緻密化は完全ではないことが分かる。これに対して、保持時間が3 h 以上の場合、試料は完全に緻密化しているものと思われる。

試料②の微細構造写真を図3 (b) に示す。試料②でも、1600~1700°Cの熱処理温度では、試料①と同様なネック形成が確認された。1750°Cで熱処理した試料においては、どの保持時間でも急激な粒成長が進行し角張った形状が見られた。これらの結果を密度測定の結果と比較すると (0.5 h では3.32 g/cm³、1 h では3.34 g/cm³、2 h では3.35 g/cm³、2 h~5 h では3.35 g/cm³)、これら試料が完全に緻密化するのには、保持時間が2 h 以上の場合と思われる。試料①では3 h 以上で完全な緻密化が見られたが、試料②では2 h 以上となった。助剤量が多い試料②の方が、多少緻密化しやすいという結果となった。試料②の密度の値が試料①よりも大きい理由は、試料②中には質量の大きな Y 成分が多く存在することによる。

試料①、②の AlN 結晶格子の c 軸値の熱処理温度依存性を図4に示す。各試料ともに温度の上昇につれて (1600~1700°Cの温度範囲)、c 軸値は減少する傾向を示した。また、c 軸値減少の最低値は、試料①でも②でもほぼ同じ値となった。この c 軸値の減少が飽和する結果は、AlN 結晶格子の窒素サイトへの酸素の固溶が限界に達していることを示していると思われる。この限界値は、Goto ら²²⁾や Takada ら²³⁾が報告した酸素固溶限界濃度と c 軸値の関係の中の減少限界値と一致した。

前述したが、1600~1700°Cの温度領域では、熱処理温度の上昇に伴い収縮率は増加し (焼結が進行し)、同時に、c 軸値は減少した。このように、収縮率と c 軸値の間には相関があることが分かる。この結果は、ごく最近の Tatami ら²⁶⁾や Nakata ら²⁷⁾の報告と全く一致するものである。

従来及び最近の報告でも言われているように^{22)~24), 26), 27)}、c 軸値の減少が AlN 結晶格子中の Al の欠陥の増加を示すとすれば、1600°C~1700°Cの温度領域では、温度の上昇に伴い Al の欠陥が増加することになる。また、Y₂O₃:Al₂O₃ 相図²⁸⁾に従えば、この温度領域では、粒界相の液相は存在しないと考えられるため、AlN の焼結の進行 (収縮率の増加) は、Al の欠陥を駆動力とする固相拡散に依存していると考えられる。焼結の一般論に従って熱処理に伴い、系 (試料) 全体が収縮して焼結が進行する過程を、エントロピーの変化 ΔS のみで考えると、収縮に伴い系 (試料) の体積が減少 (エントロピーが減少) する

Fig. 3. (a), (b) SEM photographs obtained from the sample ① and sample ②.

Fig. 4. Variation of lattice parameter c of the sample ① and sample ② against sintering temperature.

ので、系はエネルギー的に不安定となり、焼結（収縮）は進行しないはずである。しかし、エントロピーの減少によりエネルギー的に不安定となっても、なお焼結（収縮）が進行するのは、粒子間にネックが形成され粒成長が進行することにより新しい AlN 結晶格子が生成され、その結果この結晶格子エネルギー $\Delta H_{\text{lattice}}$ 分だけ安定化されることにより全エネルギーの変化として安定化されるためである。このような一般論から簡単に考慮すれば、収縮率の増加と粒子間のネック形成（粒成長）の間には対応関係があるので、収縮率の増加（測定値）-ネック形成（観察図）-固相拡散（考察）という関係が成り立つと考えられる。このような考え方は、AlN の固相的焼結進行と固溶酸素素間の関係を説明するものと思われる。

これに対して、1750°Cでの熱処理の試料において急激な粒成長が見られたことについて考察する。焼結助剤に用いた酸化物混合物 ($Y_2O_3 : Al_2O_3 = 2 : 3$ [mass%]) のみの融解実験において、実際の共晶点温度が1750~1800°Cの間に存在していることを確認した。これに付随して、それら酸化物を焼結助剤として AlN に混合した場合で1750°Cの熱処理のときに、AlN は急激に粒成長した。これらの結果は、AlN の急激な緻密化と酸化物液相の生成の間には一つの相関があることを示唆していると思われる。

更に熱処理温度について詳細に見てみる。酸化物混合物のみの場合、試料は1750°Cでは融解せず、1800°Cの場合に融解した。これに対して、助剤を添加した AlN は1750°Cの熱処理により急激に粒成長した。この結果は、酸化物が単独で融解するのは1800°Cの熱処理であるが、それら酸化物が AlN 中に存在する場合には50°C低い1750°Cで融解していることを示唆している。

Table 1. Thermal Conductivity $\lambda/W m^{-1} K^{-1}$ at 1750°C of the Samples with the Sintering Time

	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
Sample ①	71.2	76.1	90.8	94.3	93.6
Sample ②	—	—	—	82.3	—

のではないと思われる。また、この結果は、 $Y_2O_3-Al_2O_3$ 系に AlN からくる N（窒素）が混入した場合、共晶温度がさらに低下する可能性が高いという Shinozaki ら²⁰⁾の結果・考察と一致している。Shinozaki らによれば、N（窒素）の混入により、 $Y_2O_3-Al_2O_3$ 相図中の $Y_2O_3 : Al_2O_3 = 2 : 3$ [mass%] (YAG : Al_2O_3) の共晶温度 (1760°C) は20°C低下して、1740°Cとなると記述されている。これに関連して、本研究の X 線回折実験の結果から、1650°C以上の温度では試料中に Al_3O_3N ($Al_2O_3 \cdot AlN$)³⁰⁾の生成が確認されている。これらの結果は、 $Y_2O_3-Al_2O_3-AlN$ の三元系相図の存在を示すとともに、 Al_3O_3N 相が共晶温度の低下に寄与していることを示唆していると思われる。

以上の結果から、AlN の緻密化の最終段階は、酸化物液相による液相焼結挙動であると考えられる。その機構は、窒化珪素の焼結過程で見られる「溶解再析出機構」と同様な機構ではないかと思われる。この結果は、従来の報告の焼き直しのように見えるが、本研究が従来の報告と多少異なる点は、本研究では、液相生成温度が一定となるように助剤酸化物添加量比を仕込み、また、 Al_3O_3N 相の存在によりその液相生成温度が低下している可能性を考慮したうえで、AlN の液相焼結を示唆している点にあると思われる。

最後に、試料の熱伝導率 λ の結果とその考察を示す。1750°Cで1~5 h 熱処理した試料①と1750°Cで4 h 熱処理した試料②の熱伝導率の測定値を表 1 に示す。試料①の熱伝導率は、保持時間の増加に伴い、多少増加傾向を示した後、4 h 以上で飽和するように見え、またどれも低い値となった。まず、非常に簡単に低い熱伝導率値を説明するとすれば、その原因は、本実験で得られた試料の AlN 結晶格子中の Al の欠陥が多い（ c 軸値が非常に短縮している）ことによると推定される。

更に詳細な考察をするために、試料の熱伝導率を、Slack が示した「熱抵抗 $1/\lambda$ は、AlN 結晶格子中の固溶酸素量 n に比例する」という関係式で考えてみることにする。試料の熱抵抗は、熱伝導率の逆数から得られる。一方、格子中の固溶酸素量 n については、今回測定した試料の c 軸値を、以前 Goto ら²²⁾や Takada ら²³⁾が報告した「 c 軸値と固溶酸素量 n の関係」に当てはめることにより概算した。結果を図 5 に示した。同図には Slack が理論的に示した $1/\lambda = 0.43n + 1/\lambda_0$ の直線も示してある。また比較のために、AlN-5 mass% Y_2O_3 (1800°C-100 min, 1800°C-300 min, 1800°C-1000 min) 及び260 W/(m·K) 材と呼ばれる高熱伝導性 AlN セラミックスの四つの試料の結果も同時にプロットした ($\square$, $\triangle$)。これら試料の熱伝導率の値はそれぞれ、170, 192, 210, 253 W/mK であった。上記 4 試料のデータは、おおそ Slack の直線上に乗っていることが分かる。この結果は、Slack の予想どおり、試料の熱伝導率 λ が試料中の AlN 結晶格子中の酸素量 n (Al の欠陥量) に依存しており、 λ の値に対する粒界の関与はほとんどないことを示していると考えられる。

これに対して、今回の試料のデータは Slack の直線に対して

Fig. 5. Relation between thermal resistance $1/\lambda$ and estimated oxygen concentration n in AlN lattice for the samples.

上方に偏倚している。まず、完全に緻密化した試料① (● 3 h, 4 h, 5 h) のデータが多少上方位置にあり、その上方に試料② (▲ AlN : Y₂O₃ : Al₂O₃ = 90 : 4 : 6 [mass%]) で、Al₃O₃N 相³⁰⁾が顕著である) のデータがあり、そのさらに上方に、保持時間が短い完全緻密化していない試料① (◆ 1 h と 2 h) のデータがある。

完全に緻密化した試料① (3 h, 4 h, 5 h) と試料②の熱抵抗 $1/\lambda$ が上方に位置する (λ が予想より小さい) のは、おそらく、AlN と Al₂O₃ の直接反応から生じた Al₃O₃N 相が AlN-AlN 粒子の粒界に存在するため、AlN 粒子中を伝播してきたフォノンがこの相で散乱されるためと考えられる。これは、Al₃O₃N 相が多いと推定される試料②の場合、それらデータがより上方に位置していることから分かる。また、更に、試料① (1 h と 2 h) において偏倚が特に大きい理由は、Al₃O₃N 相の影響のほかに、緻密化が完全ではないことによる気孔の影響も重なっているからであると思われる。Kingery³²⁾によれば、焼結体の熱伝導率 λ と内部の気孔率 P の間に、「 $\lambda_m = \lambda_s \times (1 - P)$ 」の関係が知られているが (λ_m は緻密化途中の試料、また、 λ_s は完全に緻密化した場合に対応)、本試料については、現段階では、Al₃O₃N 相と気孔のどちらがどれだけ熱伝導率の低下の原因であるかについては不明であり、今後さらなる調査が必要と思われる。

4. まとめ

相図上一定の液相生成温度 (1760°C) をもつ Y₂O₃ : Al₂O₃ = 2 : 3 [mass%] を焼結助剤として添加した AlN の焼結挙動と熱伝導率を調べた結果、次のことが分かった。

(1) 1700°C 以下の熱処理温度領域では、保持時間によらず、熱処理温度の上昇に伴い AlN 試料の収縮率や密度が上昇したのに対して、AlN 結晶格子の c 軸は減少した。このとき、AlN の粒径に大きな変化はなく丸い形状であったが、粒子間にネック形成が見られた。これらの結果から、この温度領域では AlN の焼結は AlN 結晶格子の窒素サイトへの酸素の固溶によ

り生成する Al の欠陥により促進される固相拡散に依存していることが示唆された。

(2) 熱処理温度が 1750°C の場合、AlN の粒径は急激に増加し、AlN 特有のエッジをもつ形状となった。この温度領域に、焼結助剤として添加した Y₂O₃ と Al₂O₃ (2 : 3 mass% 比) の共晶温度が存在することを考慮すると、AlN の焼結は、最終的には、助剤酸化物の液相に依存した液相焼結過程で完了すると思われる。その焼結機構は、溶解再析出機構である可能性がある。

(3) 助剤酸化物が AlN 中に存在する場合、その共晶温度が低下することが示唆された。この低下は、AlN と Al₂O₃ の直接反応から生じる Al₃O₃N 相の生成と相関をもつと思われる。

(4) 焼結助剤として Al₂O₃ を多量に添加した試料の場合、その熱抵抗 (熱伝導率の逆数) は、AlN 結晶格子中に固溶した酸素量 n に比例するという Slack の関係式には従わず、関係式に対して上方に偏倚することが分かった。気孔がない完全に緻密化した試料において、この偏倚は、AlN-AlN 粒界に存在すると思われる Al₃O₃N 相に影響を受けていることが示唆された。Al₃O₃N 相は、AlN の焼結を促すがその一方で、熱伝導率を低下させる一因となることも分かった。

References

- Werdecker, W. and Aldinger, F., *IEEE Trans. Compon., Hybrids. Manuf. Technol.*, Vol. 7, pp. 399-404 (1984).
- Slack, G. A., *J. Phys. Chem. Solid*, Vol. 34, pp. 321-335 (1973).
- Slack, G. A. and McNelly, T. F., *J. Cryst. Growth*, Vol. 42, pp. 560-563 (1977).
- Ponthieu, W. E., Grange, P. and Delmon, B., *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 8, pp. 233-241 (1991).
- Komeya, K., Inoue, H. and Tsuge, A., *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, Vol. 89, pp. 58-64 (1981).
- Shinozaki, K. and Tsuge, A., *Ceramics Japan*, Vol. 21, pp. 1130-1135 (1986) [in Japanese].
- Virker, A. F., Jackson, T. B. and Cutler, R. A., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 72, pp. 2031-2042 (1989).
- Ueno, F. and Horiguchi, A., *Proc. 1st Europ. Soc. Conf. (ECerS'89)*, 1.383, 18-23 June 1989 Maastricht, The Netherlands.
- Ueno, F., Kasori, M., Horiguchi, A. and Oh-ishi, K., *Proc. of the Ann. Meet. of the Ceram. Soc. Japan* (1993) pp. 1-1 [in Japanese].
- Oh-ishi, K., Horiguchi, A., Kasori, M. and Ueno, F., *Proc. of the Ann. Meet. of the Ceram. Soc. Japan* (1993) pp. 2-2 [in Japanese].
- Kasori, M., Oh-ishi, K., Horiguchi, A. and Ueno, F., *Proc. of the Ann. Meet. of the Ceram. Soc. Japan* (1993) pp. 3-3 [in Japanese].
- Oh-ishi, K., Horiguchi, A., Kasori, M., Sumino, H. and Ueno, F., *Proc. of 7th Fall Meet. of the Ceram. Soc. Japan* (1993) pp. 125-125 [in Japanese].
- Motoki, S., Yokota, S., Kawasaki, K., Baba, K. and Shohata, N., *Proc. of the Ann. Meet. of Ceram. Soc. Japan* (1991) pp. 16-16.
- Troczyński, T. B. and Valecillos, P. S., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 72, pp. 1488-1491 (1989).
- Uchiyama, I. and Terao, K., *Proc. of the Ann. Meet. of the Ceram. Soc. Japan* (1993) pp. 5-5 [in Japanese].
- Watari, K., Valecillos, M. C., Brito, M. B., Toriyama, M. and Kanzaki, S., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 79, pp. 3103-3108 (1996).
- Horiguchi, A., Kasori, M., Sumino, H. and Ueno, F., *Proc. of 10th Fall Meet. on the Ceram. Soc. Japan* (1997) pp. 367-367 [in Japanese].
- Kasori, M., Sumino, H., Horiguchi, A. and Ueno, F., *Ceramics*

- Trans.*, Vol. 83, pp. 485-492 (1998).
- 19) Watari, K., Hwang, H. J., Toriyama, M. and Kanzaki, S., *J. Mater. Res.*, Vol. 14, pp. 1409-1417 (1999).
- 20) Shinozaki, K., Sawada, Y. and Mizutani, M., *Ceramics Trans.*, Vol. 71, pp. 307-321 (1996).
- 21) Horvath, S. F., Witek, S. R. and Harmer, M. P., *Advances in Ceramics*, Vol. 26, 18-21 (1987).
- 22) Goto, Y., Ueno, F., Kasori, M. and Horiguchi, A., Proc. of the Ann. Meet. of the Ceram. Soc. Japan (1990) pp. 10-10 [in Japanese].
- 23) Takada, K., Yonekura, I. and Ishimoto, R., Proc. of 3th Fall Meet. on the Ceram. Soc. Japan (1990) pp. 500-500 [in Japanese].
- 24) Watari, K., Brito, M. E., Yasuoka, M., Valecillos, M. C. and Kanzaki, S., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 103, pp. 891-900 (1995).
- 25) Harris, J. H., Brito, M. E., Yasuoka, M., Valecillos, M. C. and Kanzaki, S., *J. Mater. Res.*, Vol. 5, pp. 1763-1773 (1990).
- 26) Tatami, J., Hoshiya, T., Hirata, T., Komeya, K., Meguro, T. and Tsuge, A., *Ceram. Trans.*, in press.
- 27) Nakata, H., Tatami, J., Namiki, M., Komeya, K., Meguro, T., Kuibira, A. and Hotta, T., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 112, pp. 35-39 (2004).
- 28) Toropov, N. A., Bondar, I. A., Galakhov, F. Ya., Nikogosyan, X. S. and Vinogradova, N. V., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, Vol. 7, pp. 1162-1162 (1964).
- 29) Takahashi, Y., *Netsubusei*, Vol. 1, pp. 3-12 (1987).
- 30) International Centre for Diffraction Data, ICDD, 36-50.
- 31) Shinozaki, K. and Tsuge, A., "Characterization of Ceramics," Ceram. Soc. Japan (1987) pp. 266-271 [in Japanese].
- 32) Kingery, W. D. and McQuarrie M. C., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 37, pp. 67-72 (1954).