窒化アルミニウムの遮光化及び熱伝導性に及ぼす金属不純物の効果

柊平 啓・仲田博彦*

住友電気工業(株)研究企画部, 554-0024 大阪市此花区島屋 1-1-3

*住友電気工業(株)エレクトロニクス・材料研究所, 664-0016 伊丹市昆陽北 1-1-1

Effect of Metal Impurities on Shading and Thermal Conductivity of Aluminum Nitride

Akira KUIBIRA and Hirohiko NAKATA*

R & D Planning Department, Sumitomo Electric Industries, Ltd., 1-1-3, Shimaya, Konohana-ku, Osaka-shi 554-0024

*Electronics & Materials R & D Laboratories, Sumitomo Electric Industries, Ltd., 1-1-1, Koya-kita, Itami-shi 664-0016

Because aluminum nitride (AlN) has a high thermal conductivity and a high electrical resistivity, it is used for substrates and packaging for high power or high density circuits. Silicon chips need to be protected from faults caused by exposure to ultra-violet rays. AlN packaging and substrates have to be shaded for UV protection. The characteristics of AlN are influenced by a number of factors. Specifically, metallic impurities affect the shading and thermal conductivity, and are particularly easily mixed with AlN as minerals or solutions during processing. It is very important to understand how metallic impurities influence the characteristics of AlN, and either refine processing to eliminate such effects, or add metal to achieve the desired industrial characteristics. Iron (Fe), silicon (Si), magnesium (Mg), and titanium (Ti) are metals that are easily mixed, so it is important to understand their influence. The metallic impurities Fe, Si, Mg, and Ti were added to raw powder AlN and uniformly distributed at a molecular level. The powder was sintered and tested for any effects on shading or reduction in thermal conductivity. Some Ti compounds were found at the grain boundaries, but these did not reduce the AlN thermal conductivity and provided efficient shading. In contrast, Si and Mg compounds were not found at the grain boundaries but formed solid solutions in the AlN grains, so they significantly reduced the AlN thermal conductivity and provided no shading. The effect of Fe was intermediate between that of Ti and Si and was characterized by its tendency to form solid metal ion solutions in the AlN grains.

[Received February 21, 2005; Accepted January 19, 2006]

Key-words : Aluminum nitride, Metal impurity, Shading, Thermal conductivity

1. 緒 言

産業電子機器等の高速処理, 小型化の要請に伴う半導体デバイスの高集積, 高密度化のために単位体積当たりの発熱量が多くなり, 半導体素子の信頼性に大きな影響を及ぼすようになってきている. 通常の電子機器には酸化アルミニウム (Al_2O_3) が用いられているが, 熱伝導率が $20 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 程度と低く十分な放熱ができない. また $170 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ と高熱伝導率のベリリア (BeO) は毒性を有するという問題がある. この他, 高集積化によりチップサイズが大きくなると, 熱膨張率がシリコン (Si) と異なる場合, 熱応力による破壊を生じ素子としての信頼性の低下を引き起こす.

高電力や, 高集積半導体素子のパッケージ用材料として要求される性能をまとめると次のようになる.

①熱伝導性が良い, ②電気絶縁性が優れている, ③熱膨張率が Si と同程度である, ④誘電率や誘電損失が小さい, ⑤機械的強度が大きい, ⑥メタライズ性が優れている, ⑦寸法精度や表面平滑性が良い, ⑧加工性が良い, ⑨化学的に安定である, ⑩放射性不純物が少ない, ⑪耐熱性がある, ⑫低コストである. この中でも熱伝導性は特に重要な特性である. 窒化アルミニウム (AlN) はこれらの要件を満たす材料として優れた材料である¹⁾.

また, EPROM 等では外部から入ってくる光によってチップが誤動作しないように材料の遮光性が求められている²⁾.

AlN の特性を制御するためには, 焼結による緻密化, 原料粉体中及び工程内における不純物量の低減, 粒界相制御といった要因が重要である. この中でも不純物金属は微細構造 (AlN 粒

内や粒界構造) に大きく影響し, 熱伝導特性を左右する^{3), 4)}. そこで本研究では, AlN 粉末に不純物金属を添加して, 金属種の固溶や分散状態が熱伝導性と光学特性に及ぼす影響の違いを明らかにする.

2. 実験方法

原料粉体として, AlN には不純物含有量の少ないトクヤマ製, F グレードを用いた (酸素: $0.81 \text{ mass}\%$, シリコン (Si): 10 ppm , 鉄 (Fe): 5 ppm). 焼結助剤には三菱化成製 Y_2O_3 (純度 99.5%) を使用した.

不純物金属のうち, 原料粉末中に含まれやすい, あるいはハンドリング中に混入しやすく, 特性に影響を及ぼすと考えられる, 鉄 (Fe), シリコン (Si), チタン (Ti), マグネシウム (Mg) を選択し, 有機金属塩あるいは無機塩の形で均一に添加して焼結体を作製し, その効果を調査した.

それぞれの金属添加用試薬として, すべて高純度化学製の試薬を用い, Fe は純度 99% の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Si は純度 99.9999% の $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Ti は純度 99.999% の $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Mg は純度 99.9% の $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ を使用した.

添加金属試薬のエタノール溶液を所定の量, 酸化イットリウム (Y_2O_3) 粉末を AlN 粉末に対し $1 \text{ mass}\%$ あるいは $5 \text{ mass}\%$ になるように配合した. 全量で 250 g とした粉末中に投入した. 1000 ml のポリエチレンボットにナイロンボール (鉄芯入り) 1 kg とともに入れ, 溶媒にエタノール 400 ml を用いてボールミル法により 24 h 混合した.

混合後, ナイロン製 100 mesh 篩を通過させて, 混合時の

混入異物を除去し、通過スラリーを振動流動乾燥器にて65°Cで真空乾燥を行った。その後ナイロン製100メッシュにて粉体をふるい分けして顆粒化した。

成形には、一軸金型プレスを用い、1枚当たり40 gの50×60 mmの平板に成形した。成形圧力は10 MPaとし、更に、300 MPaで冷間静水圧プレス（CIP）成形した。

成形体は内壁を窒化ホウ素（BN）粉末で被覆したAlN容器中にセットし、これを更に内壁をBN粉末で被覆したカーボン容器中にセットした。昇温速度を10°C/minとし、1900°Cで3 h、窒素（N₂）ガス圧0.2 MPaで焼結した。

焼結体の密度はアルキメデス法により測定した。焼結体中に残留した不純物金属含有量は、ICP発光分光分析装置を用いて分析した。その分析用の試料は、AlN焼結体を粉砕して0.1000 gを精秤し、炭酸ナトリウム2 gとホウ酸1 gを添加して白金るつぼに入れ、1000°Cで1 h保持して溶解し、その後塩酸で抽出後に蒸留水希釈して作製した。熱伝導率は熱定数測定装置（理学電機、LF/TCM-FA8510B）で測定した。焼結体組織は走査型電子顕微鏡（SEM；日立製作所製、S-800）及び透過型電子顕微鏡（TEM；日本電子製、JEM-4000FX）で観察し、不純物偏析解析にはSEMに取付けたEDS及び電子線回折を用いた。また焼結体の遮光性は、焼結体を#4000 meshまで研磨後、ミノルタ製、分光測色計CM-2022にて明度を測定した。これは理想的な黒の明度を0、理想的な白の明度を10とし、その明るさの知覚が等歩度となるように10分割して測定表示したものである。

3. 結果及び考察

3.1 焼結体遮光化に及ぼす微細組織の効果

各不純物を添加して作製した焼結体の明度をY₂O₃添加量1 mass%で比較した。各金属添加焼結体と明度の関係を図1に示す。

金属無添加焼結体は明度が7.0であった。SiやMg添加焼結体は添加量を増やしても無添加品とほぼ同じ色調であり、310 ppm Si添加焼結体の明度が7.0、940 ppm Mg添加焼結体の明度が7.1であった。一方、Fe、Tiは添加量の増加とともに黒色化し、黒色化への効果は、Tiが最も著しかった。912 ppm Fe添加焼結体の明度が5.1で、960 ppm Ti添加焼結体の明度が4.0であった。Y₂O₃の添加量で比較すると、添加量が1 mass%の焼結体の方がより透光性を示し、添加量が5 mass%の焼結体は乳白色に失透した。

図1に示すように、黒色化の度合いはY₂O₃ 1 mass%の方が5 mass%より著しかった。FeやTiの金属量が同程度（1000 ppm）の焼結体で、Y₂O₃の添加量の効果を比較すると、Feでは、Y₂O₃が1 mass%の焼結体の明度は5.1で、5 mass%の焼結体の明度は5.7であった。一方、Tiでは、Y₂O₃が1 mass%の焼結体は4.0で、5 mass%の焼結体は4.4であった。

各不純物を添加したAlN焼結体の粒径や微構造は無添加の焼結体と大差はなかった。

各焼結体中の不純物金属の分布を、SEM-EDSで面分析した結果を図2に示す。Tiは粒界に多数偏析しているのが確認された。Feの局地的な偏析は見られた。一方、Si、Mgの偏析は本実験でのSEMやTEM観察では確認できなかった。

偏析状態を、更に詳しく調べるために、TiとFeの添加焼結体をTEM-電子線回折で解析した。結果を図3に示す。Ti添加焼結体では、Tiの偏析は各所に見られた。この偏析物はAlN相にも粒界相にもほとんど濡れていない。この偏析物は電子線回折解析の結果、TiN_{1-x}O_xであった（x=0~1）。

Fig. 1. Brightness of sintered AlN with metal impurities.

Fe添加焼結体では偏析量はTiに比べて微量であり、Y-Al-O粒界相との界面がやや不明瞭であった。この偏析物は電子線回折の結果Fe₂O₃であった。

次に各試料の遮光性について考えてみる。Y₂O₃のみを1 mass%添加した焼結体と5 mass%添加した焼結体を比較すると、1 mass%添加では透光性を示し、5 mass%添加では乳白色となり失透していた。一般にAlNは焼結助剤にY₂O₃を用いて焼結しているが、これは焼結体中で、Y-Al-O化合物として三重点に偏析する。Y-Al-O化合物は絶縁材料であり、エネルギーギャップが広く、可視光の吸収は起こらないと考えられる。したがって遮光性を示さない。一方、Y-Al-O化合物の屈折率はAlNの屈折率と大きく異なることにより、両者の界面でほとんどの光子が散乱する。このためY₂O₃を多く添加した焼結体の方が、白く失透したと考えられる。

Ti添加焼結体中で、TiはTiN_{1-x}O_x（x=0~1）の形で三重点に多量に偏析していた。TiN_{1-x}O_xのエネルギーギャップは文献に見出せないが、TiO₂の3.03 eVに近いエネルギーギャップを有すると考えられ、可視光を効果的に吸収するため、遮光性が著しかったと考えられる⁵⁾。

Fe添加焼結体中で、Feは極微量のFe₂O₃相として三重点に存在していた。Fe₂O₃のエネルギーギャップは2.2 eV程度であり可視光を吸収しうる。また、Y₂O₃の添加量を1 mass%から5 mass%に増加させると、Fe含有量がほぼ同一でも遮光化の度合いが弱まった。これは、Y₂O₃の添加量が多いほど、FeやTiのY₂O₃との反応が増加し、YIG（Yttrium-Iron-Garnet）やY₂TiO₅、Y₂Ti₂O₇等のエネルギーギャップの広い化合物に変化したためと考えられる。

3.2 熱伝導性

図4に、Y₂O₃ 5 mass%添加試料における、不純物金属の熱伝導性に及ぼす効果について示す。いずれの不純物においても添加量の増加とともに熱伝導性は低下し、添加量に対する低下率は徐々に減少した。

Si、Mg添加焼結体では500 ppmの添加で45 W/m・Kに減少したが、Ti添加焼結体では、1000 ppmの添加でも10 W/m・Kの減少であった。Fe添加体は両者の中間の減少量であった。

熱伝導性の低下は、不純物金属のAlN相中への固溶とAlN相内の結晶格子の乱れにより引き起こされると考えられる³⁾。

Fig. 2 SEM image and EDS of (a) Ti in sintered AlN (960 ppm Ti), (b) Fe in sintered AlN (912 ppm Fe), (c) Si in sintered AlN (310 ppm Si), (d) Mg in sintered AlN (940 ppm Mg).

この金属元素による熱伝導性低下の差は、AlN 相への金属元素の固溶量の差に起因すると考えられる。

AlN 焼結体中の熱伝導は、フォノン伝導が支配的である。Al と N の結合を介してフォノンが格子振動として伝わっていくため、不純物の混入に伴う結合分断や、不規則化により、フォノン伝導が阻害されて熱伝導性は低下する。得られた実験結果をもとに、各金属が熱伝導性に及ぼす影響を以下に議論した。

高純度の AlN 焼結体ではフォノンは AlN 粒子から AlN 粒子へ比較的散乱されずに伝わっていく。Y³⁺ や Ti³⁺ は、AlN 相に固溶せず、Y-Al-O や TiN_{1-x}O_x として粒界の三重点に押し込められた状態で存在する (図 2(a))。そのためフォノン散乱は少なく、高い熱伝導性が維持される。しかし Si⁴⁺ や Mg²⁺ は AlN 相へ容易に固溶する⁶⁾。このとき、電気的中性を保つために、Al³⁺ や N³⁻ が抜けて格子欠陥が生成し、熱伝導性は大幅に低下する³⁾。Fe³⁺ は固溶しやすさが両者の中程度であり、極微量の固溶が生じていると考えられる。

不純物金属の粒内への固溶へのしやすさは、① Al の sp³ 混成軌道による正四面体構造と同じ電子構造を取ること、② AlN との反応生成物が安定であること、③ 金属のイオン半径が Al³⁺ と近いことが考えられる。

Si と Mg は Al と同じ外殻電子構造を有し、sp³ 混成軌道による正四面体構造を取ると考えられる⁷⁾。それらが窒素 (N) の sp³ 混成軌道による正四面体構造と共有結合を生じると、Mg 置換では電子が 1 個不足し、Si 置換では電子が 1 個余る。この電子の過不足を補償するために、N³⁻ あるいは Al³⁺ が抜け

るため、結合が切れてフォノン伝導が妨げられる。

Fe や Ti は最外殻電子が 3d 殻と 4s 殻、Y は 4d 殻と 5s 殻であり、Al と置換しにくいと考えられる。更にイオン半径で比較すると、Ti⁴⁺ と Y³⁺ のイオン半径はそれぞれ 0.06 nm と 0.088 nm であり、Al³⁺ イオン半径の 0.045 nm との差が大きい。このためほとんど固溶しないと思われる。一方 Fe³⁺ のイオン半径は 0.051 nm と Al³⁺ に近いため、Ti や Y より固溶しやすいと考えられる⁷⁾。

4. 結 論

金属不純物が AlN の焼結体の微構造、遮光化、熱伝導性に及ぼす影響を検討するため、各金属 (Si, Mg, Fe, Ti) が均一に添加された焼結体を作製して評価したところ、以下のことが明らかになった。

- (1) 焼結助剤としての Y₂O₃ の量は 5 mass% より 1 mass% の方が遮光化の効果は著しかった。
- (2) Ti 添加焼結体は最も遮光性が高く、熱伝導性の低下は小さかった。逆に Si, Mg 添加焼結体はほとんど遮光化しないが、熱伝導性は大きく低下した。
- (3) Ti 添加焼結体では粒界に多くの TiN_{1-x}O_x の偏析が見られ、Fe 添加焼結体では微量の Fe₂O₃ 偏析が見られた。一方 Si, Mg 添加焼結体では偏析物は検出されなかった。AlN 焼結体の遮光化の主な原因は、これらの偏析物のエネルギーギャップの大きさであると考えられる。
- (4) 不純物金属が AlN 相へ固溶して熱伝導性低下を引き起

Fig. 3. TEM image and (a) ED of Ti in sintered AlN (960 ppm Ti), and (b) EDS of Fe in sintered AlN (912 ppm Fe).

こすためには、①Alと同じ電子構造を取ること、②AlN相との反応生成物が安定であること、③金属のイオン半径が Al^{3+}

Fig. 4. Thermal conductivity of sintered AlN with added metal impurities.

と近いことのいずれかが考えられる。Siは①と②を満たし、Mgは①を満たすため容易に固溶する。Feは③を満たすことで若干固溶する。しかしTiとYはいずれの条件も満たさず固溶しないと考えられる。

References

- 1) Hotta, A., Ueno, F. and Tsuge, A., *Toshiba Review*, Vol. 44, pp. 616-618 (1989) [in Japanese].
- 2) Kasori, M., Ueno, F., Horiguchi, A. and Goto, Y., *Proceedings of Fall Meeting Ceram. Soc. Japan* (1990) pp. 504-504 [in Japanese].
- 3) Kuramoto, N., Taniguchi, H., Numata, Y. and Aso, I., *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, Vol. 93, pp. 517-521 (1985) [in Japanese].
- 4) Sakuma, K., Okada, A. and Kawamoto, H., *J. Mater. Synthesis and Processing*, Vol. 6, pp. 315-321 (1998).
- 5) Uno, R., Morita, A., Tsuya, N. and Yamashita, J., "Dai 5 Han Kotai Butsurigaku Nyumon Jou," Maruzen (1983) pp. 195-198 [in Japanese].
- 6) Kasori, M., Ueno, F. and Tsuge, A., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 77, pp. 1991-2001 (1994).
- 7) Uno, R., Morita, A., Tsuya, N. and Yamashita, J., "Dai 5 Han Kotai Butsurigaku Nyumon Jou," Maruzen (1983) pp. 92-96 [in Japanese].