透光性 AlN の焼結過程と AlN 焼結体の 熱伝導率に及ぼす不純物の影響

倉元信行・谷口人文・沼田吉彦・麻生 功

(徳山曹達(株) 藤沢研究所)

AlN-Ca(NO₃)₂系を常圧焼結して透光性焼結体ができる過程を調べた。1800°Cで3時間焼結の各過程の試料について密度、Ca濃度、熱伝導率の測定及び走査型電子顕微鏡観察を行った結果、焼結は典型的な液相焼結であり、(1)粒子の再配列(1300°~1600°C)、(2)溶解-析出による密化(1600°~1800°C)、(3)AlNの粒成長(1800°C)の各過程が観測された。1800°Cで3時間焼結後の透光体試料のCa含有量は120 ppmで、焼結中にアルミン酸カルシウム相の揮散が生じていることが分った。一方、AlNの熱伝導率に及ぼす酸素含有量及び金属不純物含有量の影響を調べた。広い酸素含有量の範囲(0.26~7.3 wt%)で熱伝導率は酸素含有量の対数値に反比例し、熱伝導率の最高値131 W/mKは酸素量0.26 wt%の常圧焼結体で得られた。またSi、Fe、Mgなどの金属不純物の添加効果を調べ、これらの金属の各々約200 ppmの添加によってAlNの熱伝導率の初期値、140 W/mKはそれぞれ105 W/mK、114 W/mK、122 W/mKまで急激に低下することが分った。これらの結果から高熱伝導性のAlN焼結体を作製する条件として、低い酸素含有量と低い金属不純物含有量の両条件が重要であることが明らかになった。(1985年3月20日受付)

Sintering Process of Translucent AlN and Effect of Impurities on Thermal Conductivity of AlN Ceramics

Nobuyuki KURAMOTO, Hitofumi TANIGUCHI, Yoshihiko NUMATA and Isao ASO

(Fujisawa Research Laboratory, Tokuyama Soda Co., Ltd.)
2051, Endo, Fujisawa-shi 252

Pressureless-sintering process of translucent AlN ceramic has been investigated. Density, Ca content and thermal conductivity were measured and SEM observations were made with 8 samples of each stage in 1800°C-3 h sintering. It was found that the sintering is a typical liquid phase sintering, and the following steps were observed: (1) Rearrangement of AlN particles (1300°-1600°C). (2) Solution of AlN particles and precipitation of AlN grains (1600°-1800°C). (3) Growth of AlN grains (1800°C). After sintering at 1800°-3 h, only 120 ppm of Ca was detected in the translucent sample, which was caused by the evaporation of calcium aluminate phase during sintering. Furthermore, the effects of oxygen and metallic impurity content on the thermal conductivity of sintered AlN have been investigated. It was observed that the thermal conductivity is inversely proportional to the logarithm of the oxygen content in the sintered AlN ranging from 0.26 to 7.3 wt%. The maximum thermal conductivity, 131 W/mK, was obtained with the pressureless-sintered AlN containing a minimum oxygen, 0.26 wt%. Addition of metallic impurities in the range of ≤200 ppm such as Si, Fe and Mg resulted in the drastic decrease in the thermal conductivity. For example, the initial value with undoped AlN, 140 W/mK, decreased to 105 W/mK, 114 W/mK and 122 W/mK by the addition of about 200 ppm of Si, Fe, and Mg, respectively. These results prove that both low oxygen content and low metallic impurity content are required to attain high thermal conductivity in AlN ceramics.

[Received March 20, 1985]

Key-words: Translucent AlN, Pressureless-sintering, Liquid phase sintering, Thermal conductivity

1. 緒 言

AlN は耐熱性、高熱伝導性、絶縁性、耐食性、透光性などで特徴付けられるセラミックスであり、最近では半導体用放熱基板や化合物半導体製造用ろつば材料などへの応用が急速に進展している材料である。

従来、AlN の常圧焼結による高密度化にはアルカリ土類金属の化合物や希土類酸化物の添加が有効であることが報告されている^{1)~4)}。Prochazka ら²⁾は酸素量 1.82 wt% の AlN 原料粉末に CaO を添加した系で高密度の焼結体を得、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 相の存在と液相から析出したと考えられる球状の AlN 粒子を観察している。また米屋ら³⁾は酸素量 3.8 wt% の AlN 粉末に CaCO_3 あるいは Y_2O_3 を添加した常圧焼結体で各々アルミン酸カルシウム、アルミン酸イットリウム相の同定と液相焼結において典型的な粒状組織を報告している。しかしこれまで AlN の焼結過程を詳しく観察した結果は報告されていない。著者ら⁵⁾は超高純度 AlN 微粉末を焼結し、高い透光性と熱伝導性を有する焼結体を合成し、その組織が従来の球状粒子とは異なるものであることを報告した。本研究では高純度 AlN 粉末に助剤として $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ を添加した系について、常圧焼結で透光性焼結体ができる過程を調べたので報告する。

また、AlN の物性の中で最も重要な性質である熱伝導性については、これまで焼結体の酸素含有量との相関が報告されている^{6),7)}。これは酸素量が比較的多い領域に限られているが、本研究ではより低酸素量の領域を含む広い範囲で、酸素含有量と熱伝導率の関係を明らかにしたので報告する。また、AlN に含まれる金属不純物の熱伝導率に与える影響については、これまで全く報告がない。本研究では高純度 AlN 粉末に各種の金属化合物をドーピングして焼結し、その熱伝導率に与える影響を調べたので報告する。

2. 実 験

2.1 AlN 粉末

AlN 粉末は徳山曹達製の表 1 の分析値を有するものを使用した。この粉末は走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察によれば 1 次粒子径は約 $0.6 \mu\text{m}$ の球状で、遠心式粒度分布測定装置 (堀場製作所, CAPA 500) で測

Table 1. Elemental analysis of raw AlN powder.

Element	Content	Element	Content
Si	25 ppm	C	0.05 wt%
Fe	8 ppm	O	1.0 wt%
Ni	2 ppm	N	33.5 wt%
Cr	5 ppm		
Mg	3 ppm		
Ca	48 ppm		
Al	65.4 wt%		

定した体積基準の平均粒子径は $1.42 \mu\text{m}$ 、最大粒子径は $4 \mu\text{m}$ であった。また酸素含有量の異なる種々の AlN 粉末の調製は、前記粉末を空气中 900°C の温度で処理することによって作製した。この処理によって粉末の粒子径及び比表面積 ($4.2 \text{ m}^2/\text{g}$) に変化はなかった。

2.2 助剤などの混合

焼結助剤として $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を CaO に換算して 1.0 wt% となるよう AlN 粉末に添加し、プラスチック乳鉢中でエノタルを分散媒として均一に混合した。混合物は乾燥して焼結に供した。Si, Fe, 及び Mg 分のドーピングは Si はヒュームドシリカ, Fe 及び Mg は硝酸塩の形で助剤混合時に添加し試料を調製した。

2.3 焼 結

常圧焼結は約 0.9 g の粉末を内径 13 mm の金型で 100 kg/cm^2 の圧力で一軸成形し、次いで 2000 kg/cm^2 の圧力でラバープレスして成形体とした。この成形体を内壁を BN 粉末で被覆した黒鉛のつば中に設置し、1 気圧の窒素気流中で焼結した。またホットプレス焼結は内壁を BN 粉末で被覆した内径 10 mm の黒鉛型に粉末を充てんし 200 kg/cm^2 の圧力下、1 気圧の窒素気流中で加熱した。いずれの場合にも室温から 1000°C まで約 40 分で昇温し以後保持温度までは $15^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温した。

2.4 焼結体物性測定

焼結体の密度は試料を粗研磨後アルキメデス法で測定した。熱拡散率はレーザーフラッシュ法熱定数測定装置 (理学電機, PS-7) を用い、非接触法で測定した。このとき測定試料の厚みは $2.5 \sim 3 \text{ mm}$ とし、試料の両面は約 $1 \mu\text{m}$ の厚さに Au を蒸着した。また熱伝導率の計算には比熱 0.176 cal/gK の値を用いた。焼結体の酸素含有量は放射化分析法で測定した (日本分析センターによる)。更に焼結体の Ca 含有量は試料を粗粉碎後アルカリ溶解し、溶液を ICP 発光分析装置 (セイコー電子工業, JY 38 P) によって定量求めた。

3. 実験結果及び考察

3.1 透光性 AlN の焼結過程

透光体を 1800°C の温度で常圧焼結する過程を調べるため $1300^\circ\text{C} \sim 1800^\circ\text{C}$ の範囲の各温度まで昇温して急冷した試料及び 1800°C で 1 時間及び 3 時間保持した試料を作製した。各試料の焼成条件と焼成体の密度、色、Ca 含有量、熱伝導率を求めた結果を表 2 に示した。また各試料の破断面の SEM 写真を図 1 に示した。 1800°C で 3 時間焼結した試料 (h) はこはく色の透光体である。

図 1(a) の 1300°C の温度では AlN 表面の酸化物相と添加した Ca 分との固相反応によりアルミン酸カルシウムと推定される相が全体に生成しており、AlN 粉末粒子はこの相に覆われて粒子形状がはっきりしない状態に

Fig. 1. Scanning electron micrographs of fracture surfaces of AlN samples fired at various conditions; (a)-(h) correspond to those of Table 2.

なっている。このとき密化ははまだ進行しておらず、密度はグリーンの状態(1.65 g/cm^3)からほとんど上がっていない。1500°Cの温度になるとアルミン酸カルシウムは液相となり、AlNの表面を完全に濡らした状態となる。図1(b)がこの状態で、液相で濡れたAlNの粒子形状は1個ずつ明りょうで、かつ粒子サイズは原料と

同じである。1600°Cの図1(c)の段階でも粒子の状態は図1(b)のものと非常に似ているが、表2から分るように実際にはこの間に大きな密度の上昇が起こっている。図1(b), (c)の段階では粒成長はまだみられないので、これは生成した液相を介した粒子の再配列による密化と考えられる。次に、1650°Cになるとアルミン

Table 2. Analytical data of AlN samples fired at various conditions.

Sample	Condition		Fired AlN			Thermal conductivity (W/mK)
	Temp. (°C)	Time (hr)	Density (g/cm ³)	Color	Ca content (ppm)	
(a)	1300	0	1.73	White	4500	
(b)	1500	0	2.12	White	3800	
(c)	1600	0	2.77	White	6400	
(d)	1650	0	2.78	White	4500	
(e)	1700	0	2.87	White	4700	70
(f)	1800	0	3.10	White	5900	69
(g)	1800	1	3.25	Gray	570	118
(h)	1800	3	3.26	Translucent-amber	120	132

酸カルシウム液相への AlN 粒子の溶解が始まり、図 1 (d) で示されるように AlN 粒子の形状ははっきりしなくなっている。1650°~1800°C の間では溶解-析出機構によって全体のち密化が進行し、1800°C 図 1(f) の写真では小さいが析出した AlN の自形が認められる。この間の密度の上昇はほぼ直線的である。1800°C 図 1(f) の段階で密度は 3.10 g/cm³ と理論密度の約 95 % までち密化が進行している。1800°C で保持する過程では更に析出が進行し、かつ粒成長が起こって 1 時間保持後図 1 (g) の試料では 3.25 g/cm³ とほぼ理論密度に達している。この段階で AlN の自形が明りようとなりその粒子径は約 2 μ m である。更に 3 時間保持した試料図 1(h) では粒子の合体が進行し粒子径は約 5 μ m に達する。これらの試料の X 線回折による分析も行ったが、1300°C (図 1(a))~1650°C (図 1(d)) の試料で痕跡程度の不明でピーク ($\alpha=5.33 \text{ \AA}$, $4.46 \text{ \AA}$) が観測されたのみで、AlN 以外の相は同定できなかった。これは液相量の少なさ(原料の酸素含有量と表 2 の Ca 分析値から推定して 0.5 vol% 程度)によるものと考えられる。表 2 から 1300°~1800°C の昇温過程では試料中に 4000~6000 ppm の Ca が存在しているが 1800°C で 1 時間及び 3 時間保持した試料では各々、570 ppm, 120 ppm に減少しており、添加した Ca が焼結中に徐々に系外に揮散することが確認された。

以上の結果から $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ を添加した AlN の焼結は典型的な液相焼結であり、(1) 液相の生成による粒子の再配列、(2) 液相への AlN の溶解と析出によるち密化、(3) 析出粒子の合体による粒成長、の過程によって説明することができる。また液相であるアルミン酸カルシウムはこれらの過程で蒸発及び粒子の合体によるしみ出しによって減少し、1800°C, 3 時間の焼結後には 100 ppm 程度の Ca 分となることが分った。Prochazka²⁾ や米屋³⁾ は Ca 分を添加した AlN の常圧焼結体でアルミン酸カルシウム相の同定と、明らかに液相から析出したとみられる球状の AlN 粒子を確認しているが、本実

験の結果との違いは、主に原料粉末の酸素含有量と添加した Ca 分の量に起因する液相量の違いによるものと考えられる。酸化物の焼結においても液相量の多い場合には球状の粒子が析出し、液相量の少ない場合には溶解-析出過程で粒子は互いに最もよく充てんするような形をとるため角柱状の粒子が析出する現象が知られている。

表 2 において試料の熱伝導率は表 2(f) から表 2(g) の過程で急激に上昇している。これは約 5 % の気孔の消失及び液相の揮散による高純度化によるものである。また表 2(g) から表 2(h) の段階での上昇は、密度の上昇はほとんどないので、主に液相消失に伴う Ca 分と酸素量の低減によるものと考えられる。

3.2 AlN 焼結体の熱伝導率と酸素含有量の関係

酸素含有量の異なる AlN 粉末を調製し、種々の条件でホットプレスあるいは常圧焼結して作製した試料について酸素含有量と熱伝導率を測定した結果を表 3 に示した。

Slack⁶⁾ と酒井⁷⁾ は種々の AlN 粉末をホットプレスした試料の酸素含有量と熱伝導率の間の関係を求め、焼結体の酸素含有量が増加すると著しい熱伝導率の低下を生じることを報告している。彼らのデータと表 3 の結果をまとめてプロットしたのが図 2 である。この図には Slack^{6), 8)} によって求められた単結晶の熱伝導率のデー

Table 3. Analytical data of sintered AlN started from AlN powders with different oxygen level.

Oxygen content of raw powder (wt%)	Sintering condition				Sintered AlN	
	Sintering method*1	Additive*2	Temp. (°C)	Time (hr)	Oxygen content (wt%)	Thermal conductivity (W/mK)
1.0	HP	-	2000	3	0.9	80
1.3	HP	-	1800	3	0.53	87
8.0	HP	-	2000	3	7.3	20
1.3	HP	+	1800	3	0.27	112
1.0	PS	+	1900	3	0.26	131
3.7	PS	+	1900	3	2.1	82

*1 HP: Hot-pressing, PS: Pressureless-sintering

*2 -: Without additive, +: With $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ as 1wt% CaO

Fig. 2. Thermal conductivity of AlN ceramics as a function of oxygen content.

タも併せて示した。図2で明らかなように焼結体の熱伝導率と酸素含有量の対数値との間には反比例関係が成立しており、ホットプレス体についてはSlackや酒井のデータともよく一致している。これは酒井の指摘のようにAlNに比べて一けた熱伝導率の低いoxynitrideスピネル相やAlN pseudo-polytype相の生成量との相関を示すものと考えられる。また常圧焼結体についても酸素含有量と熱伝導率は同様の相関を示すが同じ酸素量で比較するとホットプレス体より20 W/mKほど高い熱伝導率の値が得られた。これは焼結体微構造などの違いによるものと考えられるが明確ではない。本実験中、最高の熱伝導率の値、131 W/mK、は酸素含有量0.26 wt%の常圧焼結体で得られた。また図2に載せた単結晶の熱伝導率も焼結体同様の酸素の影響を示している。約0.3 wt%の酸素量における単結晶(200 W/mK)と焼結体(131 W/mK)との熱伝導率の差は焼結体に含まれる金属不純物及び粒界の影響とみなすことができるであろう。金属不純物の影響については3.3節で検討する。

酒井⁷⁾はAlN粉末を高温でホットプレスすると焼結体中の酸素含有量は原料レベルよりかなり減少することを指摘している。表3から明らかなように本実験でもすべての試料で焼結過程での酸素量の減少が観測された。

しかし、この傾向は助剤無添加の系では小さく、助剤を加えた系で顕著であり、3.1節で結論した焼結中のアルミン酸カルシウム相の揮散を裏付ける結果となっている。

3.3 AlNの熱伝導率に及ぼす金属不純物の影響

高純度AlN粉末に種々の濃度でSi, Fe, Mgを各々個別に添加し1800°C, 3時間の条件で焼結し熱伝導率を測定した。結果を図3に示した。横軸の陽イオン含有量は原料粉末に含まれていたものとドーピングしたものの総量を表している。焼結体の熱伝導率はこれらの不純物の少量の添加によって大きく変化し、特に200 ppm程度までの添加によって急激に低下した。すなわち不純物を添加しないで焼結した試料の熱伝導率、140 W/mKに対しSi, Fe, Mgを各々225 ppm, 208 ppm, 203 ppmまで添加して焼結した試料の熱伝導率は各々105 W/mK, 114 W/mK, 122 W/mKであった。また、これらの金属の200 ppmから1000 ppmまでの添加による熱伝導率の低下はゆるやかであった。約200 ppmまでの

Fig. 3. Effect of metallic impurities on thermal conductivity of pressureless-sintered AlN.

SEM

Fe K α

Fig. 4. Scanning electron micrograph and X-ray image (Fe K α) of fracture surface of sintered AlN doped with 1000 ppm of Fe.

Fig. 5. Relation between thermal conductivity and porosity with pressureless-sintered AlN.

添加による急激な低下現象はこれらのイオンが AlN 粒子内に固溶するためと推察され、それ以上の添加量になるとこれらの不純物が粒界に偏析するため、熱伝導率への影響が小さくなると考えられる。

図 4 には Fe を 1000 ppm 添加して焼結した試料の破断面の SEM 写真と対応する Fe の X 線像を示した。これらの写真から AlN の粒界に球状の粒子が偏析しておりそれが Fe を含むものであることが分る。なお、これらの不純物の焼結密度への影響は、Si と Fe については 1000 ppm までの添加で全く影響がなく、理論密度のものが得られた。Mg の場合 200 ppm 以上添加した三つの試料の密度が 3.22 g/cm^3 (理論密度の 98.8%) と若干低くなっており、これらの試料については不純物量だけでなく気孔率の影響も考慮しておく必要があるであろう。焼結体の気孔率と熱伝導率の関係については図 5 に示した。これは高純度原料粉末を種々の条件で常圧焼結した試料について測定したものである。

以上の結果から AlN 焼結体の熱伝導率は微量の金属不純物の存在によって大きく影響されると結論され、3.2 節で議論した酸素不純物とともに金属不純物の種類と量も、AlN の熱伝導率を議論する場合十分考慮すべきである。

4. 総 括

高純度 AlN 粉末 (酸素量 1.0 wt%) に $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ を添加した系を 1800°C 、3 時間焼結して透光性焼結体ができる過程を調べた。その結果、

(1) 焼結は少量のアルミン酸カルシウム液相の生成を伴う液相焼結であり、粒子の再配列 ($1300^\circ\sim 1600^\circ\text{C}$)、溶解-析出 ($1600^\circ\sim 1800^\circ\text{C}$)、及び粒成長 (1800°C) の各過程が観察された。

(2) 液相は焼結を促進しつつ系外に揮散し、 1800°C で 3 時間保持後には Ca 濃度は 120 ppm まで減少した。

(3) 透光性 AlN の多面体組織と従来 Ca を添加した AlN 焼結体で報告されている球状組織との差異は、主に焼結時の液相量の違いによるものと推測された。

更に AlN 焼結体の熱伝導率に与える酸素含有量の影響及び金属不純物含有量の影響を調べた結果、

(4) 熱伝導率は従来の研究で報告されているように、酸素含有量が低い程高い値を示し、酸素含有量の対数値と反比例の関係が広範囲 (酸素量 0.26~7.3 wt%) で成立した。同酸素量で比較すると常圧焼結体の熱伝導率はホットプレス体より約 20 W/mK 高く、0.26 wt% の酸素含有量の試料で 131 W/mK の値が得られた。

(5) 微量の Si, Fe, Mg などの金属不純物の添加は熱伝導率に大きく影響し、特に 200 ppm 程度までの添加によって急激に低下する結果が得られた。すなわち不純物を添加しないで焼結した試料の熱伝導率、140 W/mK に対し Si, Fe, Mg を各々約 200 ppm 添加した試料では、それぞれ 105 W/mK, 114 W/mK, 122 W/mK の値となった。またこれらの金属の 200 ppm から 1000 ppm までの添加による熱伝導率の低下はゆるやかであった。これらの現象は、200 ppm までの添加におけるこれらの金属の AlN への固溶と、それ以上の添加による粒界への偏析とで説明された。

文 献

- 1) K. Komeya, H. Inoue and A. Tsuge, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 411-12 (1974).
- 2) S. Prochazka and C. F. Bobik, *Mater. Res.*, **13**, 321-32 (1980).
- 3) 米屋勝利, 井上 寛, 柘植章彦, 窯協, **89**, 330-36 (1981).
- 4) K. Komeya, A. Tsuge, H. Inoue and H. Ohta, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**, 325 (1982).
- 5) N. Kuramoto and H. Taniguchi, *J. Mater. Sci. Lett.*, **3**, 471-74 (1984).
- 6) G. A. Slack, *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 321-35 (1974).
- 7) 酒井利和, 栗山正明, 犬飼 隆, 木島 剛, 窯協, **86**, 174-79 (1978).
- 8) G. A. Slack and T. F. McNelly, *J. Crystal Growth*, **42**, 560-63 (1977).