ムライト-シリカセラミックスの焼結及び その絶縁基板材料としての諸特性

神崎修三・栗原 孝*・岩井昇一*・大橋優喜・田端英世

(名古屋工業技術試験所)
(*新光電気工業 (株))

Sintering of Mullite-Silica Ceramics and Some Properties for Insulating Substrate Material

Shuzo KANZAKI, Takashi KURIHARA*, Sho-ichi IWAI*, Masayoshi OHASHI
and Hideyo TABATA

(Government Industrial Research Institute, Nagoya)
(1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi 462)
(*Shinko Electric Industries Co., Ltd.)
(711, Kurita, Nagoya-shi 380)

The sinterability of SiO_2 - Al_2O_3 powders containing 20, 30, 40 wt% Al_2O_3 , synthesized by hydrolysis of metal alkoxide, was examined. The relationship between the chemical composition and the properties, such as thermal, electrical and mechanical properties, of the sintered bodies has been studied. These powders densified to almost full density at 1300°C - 1350°C for 4 h without forming cristobalite. When heated above 1350°C , however, crystallization of cristobalite was recognized which resulted in the increase in thermal expansion of the sintered body due to α - β phase transformation of cristobalite. The densification rate increased with increasing SiO_2 content in the powder. The sintered bodies consisted of very fine acicular mullite particles and glassy matrix. The aspect ratio of the mullite particle increased with the decrease in Al_2O_3 content. The dielectric constants, thermal expansion coefficients and flexural strength of the sintered bodies containing no cristobalite phase were 4.3-5.3 (at 1 MHz), 1.8 - $2.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ (30° - 400°C) and 124-201 MPa, respectively. These values seem to be more advantageous in application for the insulating substrate material than those of conventional alumina ceramics. The above mentioned values increased with the increase in Al_2O_3 content which determines the amount of mullite phase in the sintered body. Consequently, the optimum property values can be designed by adjusting $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratio in the starting powder.

[Received July 24, 1987; Accepted August 25, 1987]

Key-words : Mullite, Silica-alumina, Sintering, Thermal expansion coefficient, Dielectric constant, Mechanical strength

1. 緒 言

セラミック基板は従来より電子機器の高性能化、小型軽量化、多機能化の中で重要な役割を果たしており、その材料としては一般にアルミナが用いられてきた。しかし近年、回路の高密度化、高速化等が要求されるに従い、アルミナより優れた材料が求められるようになってきた。これは、アルミナの誘電率が比較的高く ($9.5:1$ MHz) 伝ば遅延時間の増大を招くこと、シリコンチップとの熱膨張係数の差が大きい (アルミナ: $7.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, シリコン: $3.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)、チップ搭載時にチップとの熱膨張の不整合が起こることなどのためである¹⁾。

このためより低熱膨張で誘電率も小さい材料の開発が望まれており、その候補の一つとしてムライトがある。ムライトはアルミナに比べ誘電率が低く ($6.5:1$ MHz)、熱膨張係数がシリコンにより近い (アルミナ: $7.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, シリコン: $3.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)¹⁾ 基板材料への応用が期待され、多くの研究がなさ

れているが、これらの研究ではほとんどがムライトの化学量論組成付近についてのみ行われている^{2), 3)}。ムライトはシリカとアルミナの2成分系の化合物であり、化学組成によって強度等の機械的特性が変化することを既に報告したが⁴⁾、同様に組成により熱的、電気的特性も変化することが予想される。

そこで本研究では、ムライト組成よりシリカ含有量が多いシリカ-アルミナ系粉末について焼結助剤を添加せずに焼結体を作製し、化学組成が焼結体及び熱的、電気的、機械的特性に及ぼす影響について検討した。

2. 実験方法

出発原料として、アルコキシド加水分解法で合成された、アルミナとシリカの含有量が重量比でそれぞれ20/80, 30/70, 40/60である北興化学工業製の非晶質粉末を用いた (以下20A, 30A, 40Aのようにアルミナ

含有量で表わす)。また比較のため、よりアルミナ含有量の多い 60~74 A の同社製粉末も用いた。これらの粉末を 20~40 A は 1230°C、60~74 A は 1300~1350°C でそれぞれ 1 時間仮焼した。樹脂ライニング振動ミルを用いてそれぞれ 24、50 時間メタノール中で湿式粉碎した後、ロータリーエバポレーターにて 50°C で乾燥した。得られた乾燥物を 140 メッシュのふるいを通した後、残留有機物を除く目的で更に 800°C で 1 時間熱処理し、原料粉末とした。この粉末を 30 MPa の圧力で金型を用いて予備成形後、200 MPa の圧力で静水圧成形し、直径 16 mm 厚さ 3 mm の円板状、6×6×19 mm の角柱状、40×48×3 mm 及び 40×48×6 mm の板状の成形体をそれぞれ作製した。これらの成形体を大気中で 10°C/min の速度で昇温し、20~40 A は 1300~1450°C、60~74 A は 1650°C で 4 時間焼成して焼結体を得た。

原料粉末について、比表面積を島津製作所製 Accusorb 2100-01 を用いて求め、また理学電機製高温型示差熱天秤を用いて昇温速度 10°C/min の条件で示差熱分析を行った。成形体の昇温収縮及び焼結体の熱膨張係数の測定には真空理工製熱膨張計 DL-1500 を用いた。昇温収縮の測定には押し棒及び支持管はアルミナを、標準試料としてはサファイアを用い、また焼結体の熱膨張係数の測定にはそれぞれ石英ガラス、NBS 溶融シリカを用いた。いずれの測定も昇温速度 5°C/min で行った。粉末 X 線回折は理学電機製回転陰極形強力 X 線回折装置により黒鉛分光結晶で単色化した CuK α 線を用い、40 kV、100 mA、走査速度 2°/min の条件で測定した。また、ムライトとクリストバライトの生成量は、走査速度 0.25°/min で、ムライトの (121)、クリストバライトの (101) 回折ピークと内部標準として用いた塩化ナトリウムの (220) 回折ピークとの積分強度比から求めた。焼結体の誘電率は、 Φ 400 のダイヤモンド砥石により 30×35×0.5 mm に研削加工した試料について、YHP 製 Frequency LCR Meter を用い、電極として Ag ペーストを塗布して温度 30°C、湿度 50% の条件で測定した。抗折強度は、焼結体から 3×4×40 mm の試片を切り出し、 Φ 200 及び Φ 400 のダイヤモンド砥石で研削し、更に 6 μ m のダイヤモンドペーストで研磨仕上げした後、室温でスパン 30 mm、クロスヘッド速度 0.5 mm/min の条件で島津製作所製オートグラフ DSC-2000 を用い 3 点曲げ試験により求めた。原料粉末及び焼結体の微構造は日本電子製 T-200 型走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び日本電子製 JEM-4000 FX 分析電子顕微鏡を用いて観察した。

3. 結果と考察

3.1 原料粉末の性状

実験に用いた各組成出発原料の性質を調べるため、示

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of 40 A.
A : As received ; B : 1230°C, 1h ; C : 1350°C, 4h ; D : 1450°C, 4h ; M : Mullite ; C : Cristobalite ; S : Spinel

差熱分析、X 線回折を行った。その結果、入手したいずれの粉末も 980°C 付近の発熱反応により非晶質からムライトとスピネルの混合相に転移した。1300°C 付近ではいずれも結晶相としてはムライト単一相となるが、更に高温では 20、30、40 A についてクリストバライトの生成が認められた。図 1 に 40 A についての各温度における X 線回折図形を示す。仮焼粉碎した原料粉末の結晶相は 20、30、40 A ではムライトとわずかのスピネル相、60~74 A ではムライトのみであった。20、30、40 A の比表面積は、仮焼前ではそれぞれ 236、227、183 (m²/g)、仮焼粉碎後ではそれぞれ 17、18、30 (m²/g) であった。20 A、40 A 粉末の仮焼粉碎後の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を図 2 に示す。粉末の形状はいずれもりん片状であるが、大きさは比表面積に対応して 40 A の方が小さい。また、いずれの粉末にもマトリックスとはコントラストの異なる大きさ約 15 nm の微粒子が分散しており、その形状は 20 A ではアスペクト比の大きい柱状であるが、40 A ではやや丸みを帯びたものとなっている。このように 20、30、40 A の出発原料粉末は仮焼によりムライト化が起り、非晶質マトリックス中にムライトと思われる微粒子が分散した組織の粉末であることが分かった。

3.2 焼結性及び焼結体の微構造

図 3 に 20、30、40 A 各粉末成形体の昇温収縮率変化を示す。いずれの組成においても 1250°C 付近から収縮が顕著になり始めている。更に高温ではいずれも急激な

Fig. 2. TEM photographs of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders.
A : 20 A, B : 40 A ; Calcination : 1230°C , 1h ; Grinding : 24h

Fig. 3. Thermal shrinkage curves for the compacts of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders. Heating rate : $5^\circ\text{C}/\text{min}$

Fig. 4. The influence of the temperature on relative intensity of mullite and cristobalite. Heating rate : $5^\circ\text{C}/\text{min}$

収縮を生ずるが、40 A, 30 A, 20 A とシリカ含有量が多くなるに従って収縮率が大きく、この順により低温で密化が促進される傾向にある。一方図 1 に示したように、高温での焼成によってクリストバライトの生成が認められるが、生成温度は組成により異なる。X 線回折ピークの積分強度比より求めた焼成温度によるムライト及びクリストバライトの生成量の変化を図 4 に示す。ムライト生成量はアルミナ含有量の多い組成ほど多く、焼成温度が高くなるにつれてわずかに増加している。一方クリストバライトは、いずれの組成も 1300°C では生成していないが、 $1300^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ で急激に生成し始め、 1450°C では更に増加している。クリストバライトの生成温度は 40 A, 30 A, 20 A とシリカ含有量が多くなるにつれて低く、またその生成量もこの順に多くなる傾向にある。

Fig. 5. Effect of temperature on bulk density. Heating rate : $10^\circ\text{C}/\text{min}$, Soaking time : 4h

なお、60～74 A の粉末ではクリストバライトは認められなかった。このことからこの系におけるクリストバ

Fig. 6. TEM photographs of the sintered bodies.
A: 20 A, 1300°C, 4h; B: 40 A, 1350°C, 4h

イトの生成及び生成温度は、シリカ含有量に依存すると考えられる。

図5に焼成温度（各保持4時間）とかさ密度の関係を示す。20 Aでは1300°Cで既に密化が十分進行しており、それ以上の温度では密度はわずかに増加するが、大きな変化は見られない。また、30 A及び40 Aでは1300°~1350°Cで急激にかさ密度が増加し、その後漸増する傾向が認められた。クリストバライトが生成していない各組成焼結体（図5中に n 点で示す）について、SEM観察の結果から気孔量を測定し相対密度を算出したところ⁵⁾、いずれも約98~99%に達しており、この温度条件で十分に密化していることが分かった。 n 点以上の温度でかさ密度が漸増していることについては、図4に示したようにムライトと共存する非晶質相がより密度の高いクリストバライト相に転移することによって考えられる。なお図5には示さなかったが、60 A以上の組成では十分に密化するためには1600°C以上の温度が必要であった。

図6に20 Aと40 Aについて、図5中の n 点で示した焼結体のTEM写真を示す。いずれもマトリックス中に柱状粒子がランダムに分散した組織からなっている。柱状粒子の形状は、ガラス量が多い20 Aでは長軸約50 nm、短軸約10 nmとアスペクト比が大きく、ガラス量が少なくムライト生成量の多い40 Aでは長軸約50 nm、短軸約30 nmと比較的丸みを帯びたアスペクト比の小さな形状となっている。この柱状粒子はX線回折の結果からムライトであると推定され、仮焼粉末（図2）で見られた微小粒子の形態をひきついで成長したものと考えられる。

これらの結果から、本実験に用いた20~40 Aのアルコキシド加水分解粉末は、シリカ含有量の多い組成ほど焼結性に優れ、いずれもクリストバライトが生成しない

1300°~1350°Cの温度で十分に密化できること及び、シリカ含有量の増加に伴い焼結体中のムライト柱状粒子のアスペクト比が大きくなることが分かった。

3.3 焼結体の諸特性

高温焼成した場合、20~40 A粉末ではクリストバライトが生成することを示したが、クリストバライトの存在は焼結体の特性に何らかの影響を及ぼすと考えられる。特に熱膨張はクリストバライトの存在により大きくなることが予想される。図7に20 Aと40 Aについて、クリストバライトが生成した焼結体（20 A (2), 40 A (2)）とクリストバライトを含まない焼結体（20 A (1), 40 A (1)）の熱膨張挙動を示す。クリストバライトを含まない焼結体は温度変化に対して増加割合が一定で比較的小さい膨張率を示している。一方、クリストバライ

Fig. 7. The influence of composition on the thermal expansion of the sintered bodies.
(1) Without cristobalite, (2) With cristobalite

トが生成した焼結体では200°C付近でクリストバライトの $\alpha \rightarrow \beta$ 転移に起因する大きな膨張が認められる。このことからこの系において一様で小さな熱膨張を示す焼結体を得るためには、クリストバライトが生成しない条件で焼成を行うことが不可欠である。

したがって以下の各特性値の測定はクリストバライトが生成しない条件で焼成して得た焼結体を中心に行い、結果を組成によって決定されるムライト生成量に対して整理した。なお、ムライト生成量の算出は以下の方法によった。状態図⁶⁾によればシリカ28.2 wt%，アルミナ71.8 wt%がムライト単一相であるが、既に報告したように⁷⁾この組成においてもガラス相が認められるため、種々の組成の焼結体のX線回折及び組織観察の結果から74 wt% アルミナ組成がムライト単一相であると仮定した。すなわち、この組成よりシリカに富む組成では含有アルミナがすべて74 wt% アルミナ-26 wt% シリカ組成のムライトとなるようにシリカと反応し、残存シリカがシリカガラスとなり、ムライト-シリカガラス複合体を構成すると考えた。またシリカガラスの特性値は文献⁸⁾から引用した。

3.3.1 熱膨張係数

図8に、20～74 Aの各組成焼結体中のムライト生成量と焼結体の30°～400°Cにおける平均線熱膨張係数の関係を示す。20 Aの $1.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ から74 Aの $4.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と、ムライト生成量が多くなるにつれて熱膨張係数が大きくなる傾向にあり、両者の関係は複合体の熱膨張係数の理論式の一つであるターナーの式(1)⁹⁾に比較的近似した。

$$\alpha_c = \frac{\alpha_M V_M E_M + \alpha_S V_S E_S}{V_M E_M + V_S E_S} \quad (1)$$

ここで、 α は線熱膨張係数、 E はヤング率、 V は体積分率、添字のC, M, Sはそれぞれ複合体、ムライト、

Fig. 8. Thermal expansion coefficient (30°-400°C) of the sintered bodies as a function of the amount of mullite. Solid line : This study, Broken line : Turner's equation (1), ● : Cited from Ref. 8

シリカガラスを示す。ヤング率はムライト：180 GPa，シリカガラス：72 GPaとして計算した。一方井川らは、コーズライト-ムライト系複合体において線熱膨張係数とムライトの体積分率とは本実験結果のような上に凸の曲線ではなく、直線的な比例関係にあると報告している¹⁰⁾。この相違は、本実験で得られたシリカ含有量が多い組成の焼結体中に分散しているムライト粒子が、非常に小さくアスペクト比の高い柱状粒子であるためと推察される。

基板材料への応用からは60 A組成付近の方がよりシリコンの熱膨張係数($3.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)に近い値を示しているが、この付近の組成では密化するための焼成温度が1600°C以上と高く、更に後述するように誘電率が高くなるという問題がある。一方近年、基板材料を低温で焼結させる目的でガラス-セラミック系複合材料の研究がなされているが^{11), 12)}、分散されるセラミックは熱膨張係数がシリコンより大きいため、熱膨張係数の小さなガラスが必要となっている。しかし、一般に低融点ガラスの熱膨張係数はシリコンより大きい。したがって、同様のガラス-セラミック系複合材料を考えた場合には、むしろシリコンの熱膨張係数より小さい20～40 Aの方が有望であると考えられる。

3.3.2 誘電率

図9に、20～74 Aの各組成焼結体中のムライト生成量と焼結体の1 MHzにおける誘電率の関係を示す。ムライト生成量と誘電率との関係はほぼ直線関係にあり、74 Aの7.0から20 Aの4.3と熱膨張係数と同様、シリカ含有量が多くなるにつれて減少する傾向が認められた。基板材料には信号の伝ば遅延時間の短縮化として低誘電率の材料が要求されているが、20～40 Aの焼結体は誘電率がアルミナの約半分の値を示しており信号伝ば

Fig. 9. Dielectric constant (1 MHz) of the sintered bodies as a function of the amount of mullite. Solid line : Equation (2), ○ : Cited from Ref. 8, ● : With cristobalite

の高速化に適した材料である。前述したように焼結体をムライトとシリカガラスとから構成される複合体と考え、幾つか考えられている複合体の誘電率の理論式¹³⁾にあてはめてみると、その一つである(2)式に良い一致を示した。

$$\epsilon_c = \epsilon_M V_M + \epsilon_S V_S \quad (2)$$

ここで、 ϵ は誘電率、 V は体積分率、添字C, M, Sはそれぞれ複合体、ムライト、シリカガラスを示す。なお、黒丸で示したクリストバライトが生成した焼結体では、クリストバライトが存在しないものと比べわずかに高い値を示した。

3.3.3 抗折強度

図10に、20~40 Aの各組成焼結体中のムライト生成量と抗折強度の関係を示す。この組成範囲では、ムライト量の増加に伴い強度が増加する傾向にあるが、20 Aでも124 MPaと基板材料として十分な強度を有している。図6に示したようにムライト粒子のアスペクト比はアルミナ含有量が多くなるほど小さくなる傾向にあり、複合材料の場合アスペクト比の大きい粒子が分散した方が機械的特性に有利と考えられたが、焼結体の強度はこの組成範囲ではムライト粒子の形状よりも、その体積割合に依存していると推察される。

以上のように、クリストバライトが生成しない条件で作製した20~40 A組成の焼結体は、アルミナあるいはムライト単一相の焼結体に比べ熱膨張係数及び誘電率が低く、抗折強度も基板材料として用いるのに十分な値を示すことが明らかとなった。また、これら特性値はアルミナ/シリカ比を変化させることにより一定の範囲内で任意に制御することが可能であることが分かった。

Fig. 10. Flexural strength of the sintered bodies as a function of the amount of mullite.

4. 総 括

金属アルコキシドの加水分解により合成されたアルミナ含有量20~40 wt%のシリカ-アルミナ系粉末の焼結性及び得られた焼結体の微構造及び各種特性値を検討し、以下の結果を得た。

(1) 仮焼粉碎した粉末は、1300°~1350°Cでクリストバライトを生成せずに相対密度約98~99%まで密化した。

(2) この組成範囲の焼結体は、ガラスマトリックス中に柱状のムライト粒子が分散した組織で構成され、ムライト粒子の形状はアルミナ含有量が多くなるほどアスペクト比が小さくなる傾向を示した。

(3) 得られた焼結体の30°~400°Cにおける平均線熱膨張係数は、20 Aの 1.8×10^{-6} から40 Aの $2.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と、シリカ含有量の増加に伴い減少した。

(4) 1 MHzにおける誘電率は40 Aの4.2から40 Aの5.3と熱膨張係数と同様、シリカ含有量の増加に伴って減少した。

(5) 室温での抗折強度は20 Aの124から40 Aの201 MPaと、アルミナ含有量の増加すなわちムライト生成量の増加に伴って高くなる傾向を示した。

(6) (3)~(5)の特性値は、アルミナ/シリカ比を変化させることにより制御が可能である。

謝 辞 本実験の実施に当たり原料粉末を提供して頂いた北興化学工業(株)開発研究所・御立千秋氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 西垣 進, エレクトロニクス・セラミクス, 5, 61-71 (1985).
- 2) N. Kamehara, K. Niwa and K. Murakawa, IMC 1982 Proceedings, Tokyo, 388-93 (1982).
- 3) G.S. Perry, *Trans. Brit. Ceram. Bull.*, 72, 279-83 (1973).
- 4) S. Kanzaki, T. Kumazawa, J. Asaumi, O. Abe and H. Tabata, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 93, 407-08 (1985).
- 5) R.M. Fulrath, J.A. Pask, "Ceramic Microstructure", John Wiley & Sons, Inc., New York (1968) pp.25-34.
- 6) E.M. Levin, C.R. Robbins and H.F. McMurdie, "Phase Diagrams for Ceramists", American Ceramic Society, Inc., Columbus (1964) p.123.
- 7) T. Kumazawa, S. Kanzaki, J. Asaumi, O. Abe and H. Tabata, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 94, 485-90 (1986).
- 8) W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (1975) p.595, 933.
- 9) W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, *Ibid.*, (1975) p.604.
- 10) H. Ikawa, T. Watanabe, K. Urabe and S. Udagawa, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 93, 762-67 (1985).
- 11) 今中佳彦, 青木重憲, 亀原伸男, 丹羽敏一, 窯業協会昭和62年年会講演予稿集, 977-78 (1987).
- 12) Y. Shimada, K. Utumi, M. Suzuki, H. Takamizawa, M. Nitta and T. Watari, *IEE Trans. Components, Hybrids, Manuf. Technol.*, 6, 382-88 (1983).
- 13) L.L. Hench and D.B. Dove, "Physics of Electronic Ceramics Part A", Marcel Dekker, Inc., New York (1971) p.511.