AlN 焼結体の酸素と水蒸気による酸化

黒光祥郎・吉田秀昭・大野進司*・升田裕久**・武部博倫**, 森永健次**

三菱マテリアル(株)中央研究所, 330 埼玉県大宮市北袋町 1-297

*(株)三菱総合研究所, 100 東京都千代田区大手町 2-3-6

**九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻, 816 春日市春日公園 6-1

Oxidation of Sintered Aluminum Nitride by Oxygen and Water Vapor

Yoshirou KUROMITSU, Hideaki YOSHIDA, Shinji OHNO*, Hirohisa MASUDA**, Hiromichi TAKEBE** and Kenji MORINAGA**

Mitsubishi Materials Corporation, Central Research Institute, 1-297, Kitabukuro-cho, Omiya-shi, Saitama 330

*Mitsubishi Research Institute, Inc., 2-3-6, Ohte-machi, Chiyoda-ku, Tokyo 100

**Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, 6-1, Kasugakouen, Kasuga-shi, Fukuoka 816

[Received August 12, 1991; Accepted September 19, 1991]

Oxidation behavior of sintered AlN by oxygen and water vapor was studied at 1400°C for the purpose of surface treatment. The partial pressure of oxygen, P_{O_2} was controlled at 10^{-10} and 10 kPa, and that of water vapor, P_{H_2O} was changed at 5.0×10^{-2} to 8.5 kPa. The oxidation product detected by XRD was α - Al_2O_3 . Oxidation rate was increased with increasing P_{H_2O} . The weight gain with time by oxygen was parabolic, and that by water vapor was linear. The Al_2O_3 layer formed by the oxidation of sintered AlN with oxygen was relatively dense, and coherent. The oxidation kinetics were discussed using the mixed-control rate equation on the basis of unreacted-core model.

Key-words: AlN, Oxidation, Al_2O_3 , Oxygen, Water vapor, Surface treatment, Kinetics

1. 緒 言

AlN セラミックスは優れた熱的、電気的及び機械的特性を持ち、常圧焼結による製造が可能であることから、 Al_2O_3 に代わる新しい半導体実装用基板材料として注目されている^{1)~3)}。しかし、AlN セラミックスを基板材料として使用する場合には、メタライズ導体材料や厚膜ペースト中のガラス融体⁴⁾との接着力が弱いことが深刻な問題となっている。この対策として、AlN 基板上に高温酸化により Al_2O_3 層を形成し、接着強度を高めることが検討されている^{3)~5)}。AlN の酸化についてはこれまでにいくつかの報告がなされているが^{6)~8)}、酸素、水蒸気などのガス雰囲気の影響を調べた例は少ない⁶⁾。

本研究では酸素及び水蒸気による AlN セラミックスの酸化挙動を調べ、高熱伝導性 AlN 基板の表面処理のために緻密で、AlN 層と密着性の良い Al_2O_3 層の形成条件を確立した。

2. 実験方法

試料は $12 \times 12 \times 0.65$ mm の透光性 AlN 焼結体 (シェイパル, 徳山曹達製) である。

酸化は1400°Cで Ar- O_2 混合ガス雰囲気において行った。図1に装置の概略図を示す。酸素分圧 (P_{O_2}) は市販の高純度 Ar ガスを更に脱酸装置 (図1中①) を通し、Ar ガスに適量の O_2 ガスを混合することで制御した。 P_{O_2} の測定はジルコニア酸素センサー (③) で行った。水蒸気分圧 (P_{H_2O}) は雰囲気ガスをシリカゲルと五酸化ニリンを充填した乾燥系 (②) を通すことで脱水し、所定の温度に保持した水中 (④) を通すことで調整した。 P_{H_2O} の測定には露点計 (Isuzu 1A, いすず製作所製; ⑤) を用いた。表1に酸化処理の際の P_{O_2} 及び P_{H_2O} の設定値を示す。なお、

Fig. 1. Schematic diagram of oxidation apparatus.

Table 1. Oxidation atmosphere.

Oxidation atmosphere	P_{O_2}	P_{H_2O} (kPa)
Case A	1.0×10^{-10}	5.0×10^{-2}
Case B	1.0×10^{-10}	8.6×10^{-1}
Case C	1.0×10^{-10}	3.1
Case D	1.0×10^{-10}	8.5
Case E	10	5.0×10^{-2}
Case F	10	8.6×10^{-1}
Case G	10	3.1
Case H	10	8.5

酸化の際に発生する NO_x 系のガスを NO_x 自動計測器 (ECL-77A, 柳本製作所製) により確認した。

酸化処理は、ムライト製の台上の AlN 試料を炉の端部から中央の均熱部へ移動させ、所定の時間保持した後、速やかに取り出すことで行った。酸化による生成物は X 線回折で同定した。酸化に伴う試料の重量変化を求め、走査型電子顕微鏡 (SEM; S-510 型, 日立製作所製) を用いて試料の表面及び破面を観察した。

3. 結果

3.1 重量変化

1400°C で、表 1 に示した 8 種類の雰囲気において AlN 基板を酸化させた際の生成物は、X 線回折によれば α - Al_2O_3 のみであった。しかし、肉眼で酸化層の形態を観察した結果、高酸素分圧、低水蒸気分圧の Case E, F を除く六つの条件下で酸化させた試料においては、酸化層内の亀裂や AlN 層との界面での剥離が認められ、酸素と水蒸気では AlN の酸化機構が異なることが示唆された。

予備実験としてガス流量を 200~800 ml/min の範囲で変化させた結果、ガス流量はいずれの熱処理条件においても重量変化には影響しなかった。以下はガス流量を 600 ml/min としたときの結果のみを示す。

図 2 に重量増加と酸化時間の関係を示す。 P_{O_2} が一定の場合には、その傾きは P_{H_2O} が高いほど大きい。Case E と F では、重量増加は放物線則に従っている。その他の条件下では、重量は酸化時間とともに直線的に増加している。すなわち、高酸素分圧、低水蒸気分圧の雰囲気では重量は酸化時間に伴い放物線的に増加するが、他の雰囲気では直線的に変化した。

3.2 酸化層の形態

図 3 に代表的な酸化層の形態を示す。Case D のように低酸素分圧、高水蒸気分圧下で主に水蒸気により酸化が進行すると考えられる場合には、 Al_2O_3 粒の個々の形状は不明確であり、酸化により生成した Al_2O_3 粒が連結、成長したことが示唆される形態である (図 3 (a))。また、酸化層内には多くの亀裂が存在し、多孔質層を形成しているのが観察される。Case E で主に酸素により AlN 試料を酸

Fig. 2. Oxidation curves of a sintered AlN in (a) Cases A-H, and (b) Cases A and E for showing difference in shape of the curves.

Fig. 3. Typical morphology of surfaces and cross sections of oxidation layers in (a) Case D, (b) Case E, and (c) Case H.

化した場合には、酸化層は約 $3\ \mu\text{m}$ の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒から構成されている (図 3 (b)). 破面観察から、この酸化層が緻密で AlN 層との密着性も良いことが分かる. この酸化層は緻密には気孔が存在しないほど緻密ではないが、図 2 の結果から重量増加が放物線則に従う程度には、比較的緻密な層が形成されていると判断される. 以下本論文ではこの Al_2O_3 層を緻密な酸化層と表現する. Case H では、酸素と水蒸気の両方により AlN 焼結体の酸化が進行するので、酸化層は前述の二つの条件の中間的な形態を呈している (図 3 (c)). なお、いずれの酸化条件においても酸化層と未反応の AlN 層との界面は明瞭であり、酸化が AlN 試料の表面から内部へトポケミカルに進行していることが明らかであった.

以上の結果より、AlN 基板の表面処理のために緻密で AlN 層と密着性の良い酸化層を形成するには、水蒸気分圧を極力抑え主に酸素により AlN 焼結体を酸化させることが必要である.

3.3 酸化による NO_x 系ガス

AlN と酸素及び水蒸気との化学反応を推定するための一助として NO_x 系ガスの分析を行った. 図 4 に代表的な三つの酸化条件で AlN 試料を酸化させた際の NO_x ガスの分析結果を示す. 低酸素分圧、高水蒸気分圧の Case C では NO_x ガスの生成はほとんど認められない. 高酸素分圧、低水蒸気分圧の Case E では酸化の初期にのみ微量の NO_x ガスが生成している. 高酸素分圧、高水蒸気分圧の Case G では酸化時間が 300 秒までは NO_x ガスの生成量が增大し、それ以後は NO_x ガスが連続的に生成している.

4. 考 察

4.1 酸化反応式

酸化による生成物が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であったことから、 1400°C での AlN と酸素及び水蒸気との反応式として (1) ~ (5) が考えられる⁶⁾.

$$\Delta G_{1400^\circ\text{C}}^\circ = -597.9\ \text{kJ/mol}$$

$$\Delta G_{1400^\circ\text{C}}^\circ = -736.5\ \text{kJ/mol}$$

$$\Delta G_{1400^\circ\text{C}}^\circ = -875.1\ \text{kJ/mol}$$

$$\Delta G_{1400^\circ\text{C}}^\circ = -128.4\ \text{kJ/mol}$$

$$\Delta G_{1400^\circ\text{C}}^\circ = -411.0\ \text{kJ/mol}$$

AlN と酸素の反応が (1) 又は (2) 式に従う場合には、 NO_x ガスが生成する. 図 4 に示した NO_x ガスの分析結果から、Case E で酸素においてのみ酸化が進行する際には、酸化初期では酸化が (1), (2) 及び (3) 式に従い進行し、緻密な酸化膜が形成された後は熱力学に最も起こりうる、(3) の反応式に従っている. Case G で酸素と水蒸気の両方により AlN の酸化が進行する条件下では、AlN と酸素との反応式は (1), (2) 及び (3) 式である.

一方、Case C のように主に水蒸気により AlN の酸化が進行する場合には、 NO_x ガスは生成しない. この AlN と水蒸気の反応の初期段階においては、水蒸気が AlN の表面に吸着する⁶⁾. 図 3(a) に示したように、AlN と水蒸気との反応においては生成した Al_2O_3 粒子の個々の形状が不明瞭で、半熔融状態を経由し生成したと推定される多孔質の酸化層が形成されている. このような酸化層が形成されるのは、中間体としてペーマイト AlOOH ⁹⁾ を生成するためと考えられる. すなわち、酸化層の形態から判断すると、(6) 式に示すように平衡論では起こり得ない中間体としてアルミナ水和物であるペーマイト AlOOH 等を極めて短い時間生成し、連結、合体した後、瞬時に (7) 式に従って脱水反応が起こり熱力学的に安定な $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成されるものと推定される.

$$\Delta G_{1400^\circ\text{C}}^\circ = +225.0\ \text{kJ/mol}$$

$$\Delta G_{1400^\circ\text{C}}^\circ = -578.4\ \text{kJ/mol}$$

4.2 酸化速度

破面観察から明らかなように、AlN の酸化は表面から内部にトポケミカルに進行していた. 鉄鉱石ペレットの還元¹⁰⁾ のようなバルク試料において、トポケミカルに進行するガス-固体間反応の速度解析には、未反応核モデルが適用されている. AlN 焼結体の酸化反応については、次の過程が直列に起こる未反応核モデルを基に解析が可能である.

(1) AlN 焼結体の周りのガス境界内の、反応ガス (O_2 , H_2O) の AlN 表面への移動 (ガス境界内拡散)

(2) 生成した酸化層中の気孔を通しての反応面への酸化ガスの移動 (酸化層内拡散)

(3) 界面における化学反応

ただし、本研究では雰囲気ガスの流量が反応速度に影響しなかったことから、(1) の過程が無視できるものとして、(2) と (3) の過程を考慮し、考察した.

図 5 は平板状の AlN 焼結体において、酸化反応が試料の両面から板厚方向 (図中 x 軸) のみに進行すると仮定したときの、未反応核モデルの図である. AlN 及び反応ガ

Fig. 4. NO_x gas analysis during the oxidation of a sintered AlN.

Fig. 5. Schematic diagram of unreacted-core model for a AlN plate.

スのモル反応速度をそれぞれ $\dot{n}_{\text{AlN}}$, $\dot{n}_g$ とし, a モルの AlN と b モルのガスが反応するとすれば, (8)式が成立する.

$$\frac{\dot{n}_{\text{AlN}}}{a} = \frac{\dot{n}_g}{b} \quad (8)$$

時間 dt で dx の厚みの AlN が酸化されるとすると

$$-\dot{n}_{\text{AlN}} = 2SC_{\text{AlN}} \frac{dx}{dt} \quad (9)$$

ここで S は反応界面の面積, C_{AlN} は AlN のモル濃度である. 一方, 反応ガスの酸化層内拡散速度 $\dot{n}_p$ は,

$$-\dot{n}_p = 2SD \frac{dC}{dx} \quad (10)$$

ここで D は酸化層内有効拡散係数, dC は酸化反応に伴うガスの濃度変化である. (10)式を AlN 焼結体の表面 x_0 から反応界面 x_i まで積分すると,

$$-\dot{n}_p = 2SD \frac{C_g^0 - C_g^i}{x_0 - x_i} \quad (11)$$

ここで C_g^0 , C_g^i は, それぞれ雰囲気中及び反応界面での反応ガス濃度である. また, 界面での酸化反応速度 $\dot{n}_c$ は,

$$\dot{n}_c = 2SkC_g^i \quad (12)$$

ここで k は化学反応速度定数である.

酸化反応が定常的に進行している場合には, $-\dot{n}_g$ ($= -b/a\dot{n}_{\text{AlN}}$) $= -\dot{n}_p = \dot{n}_c$ である. (11), (12)式より, 測定困難な C_g^i を消去して, 次式が得られる.

$$\dot{n}_c = \frac{2SC_g^0}{x_0 F + \frac{1}{D} + \frac{1}{k}} \quad (13)$$

ただし, F は (14)式で表される反応率である.

$$F \equiv \frac{x_0 - x_i}{x_0} \quad (14)$$

したがって, (8), (9), (13)式より

$$-\frac{b}{a} 2SC_{\text{AlN}} \frac{dx}{dt} = \frac{2SC_g^0}{x_0 F + \frac{1}{D} + \frac{1}{k}} \quad (15)$$

が成立し, (14)式から $dF = -dx/x_0$ の関係を用いて, (15)式を積分して整理すると, 次式が得られる.

$$\frac{a}{b} \frac{C_g^0}{C_{\text{AlN}} x_0} \frac{t}{F} = \frac{x_0}{2D} F + \frac{1}{k} \quad (16)$$

(3), (6), (7) 及び (16) 式を基に Case A~E の雰囲気での AlN の酸化速度を検討する. 低酸素分圧, 高水蒸気分圧の Case A~D では水蒸気により, 高酸素分圧, 低水蒸気分圧の Case E では酸素により AlN の酸化が進行する.

反応率 F は, 4.1節で検討したように, 酸素, 水蒸気いずれのガスとの反応においても, 2 モルの AlN より 1 モルの Al_2O_3 が生成することから, 重量変化を基にして次式に従い算出した.

$$F = \frac{2\Delta W \cdot M_{\text{AlN}}}{W(M_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 2M_{\text{AlN}})} \quad (17)$$

ここで, ΔW は重量変化, W は酸化前の AlN 試料の重量, M_{AlN} , $M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ はそれぞれ AlN 及び Al_2O_3 の分子量である. (16)式の左辺 $(a/b) \cdot (C_g^0/C_{\text{AlN}} x_0) \cdot (t/F)$ と右辺の反応率 F との関係の求めると, 混合律速プロット¹⁰⁾と呼ばれる直線関係が得られ, グラフの傾き $x_0/2D$ から酸化層内のガスの拡散係数 D を, 切片 $1/k$ から界面での酸化反応速度定数 k を求めることができる.

図 6 に, 主に酸素により AlN の酸化が進行した場合と, 主に水蒸気により AlN の酸化が進行した場合について, 混合律速プロットを示す. 酸素により AlN の酸化が進行する場合の混合律速プロットは直線 1 である. 直線 1 から酸素による AlN の酸化では酸素の Al_2O_3 層内の拡散と AlN/ Al_2O_3 界面での酸化反応との二つの過程が律速 (混合律速) となることがわかる. 算出される酸素の Al_2O_3 層内の気孔内拡散係数 D は $1.43 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, 反応速度定数 k_{O_2} は $2.02 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$ となる.

一方, 水蒸気により AlN の酸化が進行する場合の混合律速プロットは直線 2 である. 直線 2 より水蒸気による AlN の酸化では, 界面での酸化反応のみが律速段階となることがわかる. その反応速度定数 $k_{\text{H}_2\text{O}}$ は $5.80 \times 10^{-1} \text{ cm/s}$ である. 水蒸気による反応速度定数 $k_{\text{H}_2\text{O}}$ は酸素による反応速度定数 k_{O_2} に比べて一けた高く, 水蒸気と酸素の共存下での AlN の酸化速度は水蒸気との酸化反応により支配されるものと考えられる.

以上の考察を総括すると, AlN が酸素により酸化される場合には, 酸化速度は拡散律速に従い緻密質の酸化層が形成されるのに対し, 水蒸気の場合には化学反応が律速で多孔質の酸化層が形成されることが分かる. この酸化速度についての検討を基にして, AlN の表面処理のための緻

Fig. 6. Determination of effective diffusion coefficient in oxidized Al_2O_3 layer and reaction rate constant for the oxidation of a sintered AlN.

密な Al_2O_3 層の膜厚の制御が可能である。AlN と Al_2O_3 の密着性が界面での生成物、例えば、アルミニウム酸窒化物¹¹⁾の生成に基づくものであるか否かについては今後の検討課題である。

5. 結 言

AlN 焼結体の表面処理のために緻密で AlN 層と密着性の良い Al_2O_3 層の形成条件を確立することを目的として、酸素及び水蒸気による AlN 焼結体の酸化挙動を調べた。

AlN 焼結体の酸化速度は水蒸気分圧により支配された。

未反応核モデルを AlN の酸化挙動の速度論的考察のために適用した。酸素による AlN の酸化では、 Al_2O_3 層内のガス拡散と AlN/ Al_2O_3 界面での酸化反応との二つが律速段階である。水蒸気による AlN の酸化では界面での酸化反応のみが律速段階である。

緻密で AlN 層との密着性が良い Al_2O_3 層を形成するためには、水蒸気分圧を極力抑え主に酸素によってのみ AlN の酸化が進行する条件で熱処理を行うことが必要である。

酸化層の膜厚の制御は温度、酸素分圧、水蒸気分圧及び時間を設定することで可能である。

謝 辞 AlN の酸化の速度論的考察について貴重な御助言を下された九州大学工学部材料工学科・村山武昭助教授に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 倉元信行, 谷口人文, 沼田吉彦, 麻生 功, 窯協, **93**, 517-22 (1985).
- 2) Y. Kurokawa, K. Utsumi and H. Takamizawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 588-94 (1988).
- 3) N. Iwase, K. Anzai, K. Shinozaki, O. Hirao, T. D. Thanh and Y. Sugiura, *IEEE Trans. Compon., Hybrids Manuf. Technol.*, CHMT-8, 253-58 (1985).
- 4) Y. Kuromitsu, H. Yoshida and K. Morinaga, Proceedings of 7th European Hybrid Microelectronics Conference, Hamburg (1989).
- 5) Y. Kuromitsu, T. Nagase, H. Yoshida, F. Miyazawa and Y. Ikeda, ISHM'90 Proceedings, pp. 19-26.
- 6) T. Sato, K. Haryu, T. Endo and M. Shimada, *J. Mater. Sci.*, **22**, 2277-80 (1987).
- 7) V. A. Lavrenko and A. F. Alexeev, *Ceram. International*, **9**, 80-82 (1983).
- 8) H. Itoh, M. Kato and K. Sugiyama, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**, 145-50 (1986).
- 9) S. J. Wilson, *J. Solid State Chem.*, **30**, 247-55 (1979).
- 10) T. Yagi and Y. Ono, *Trans. ISIJ*, **8**, 377-81 (1968).
- 11) A. D. Katnani and K. I. Papathomas, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**, 1335-40 (1987).