

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：32678

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K21421

研究課題名（和文）低温・短時間焼結プロセスによる高性能・高信頼性AlNセラミックスの作製法の確立

研究課題名（英文）Fabrication of AlN ceramics with high performance and reliability by low-temperature, short-time sintering process

研究代表者

小林 亮太（Kobayashi, Ryota）

東京都市大学・工学部・准教授

研究者番号：30548136

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：ホウ素を少量含む低温焼結助剤と通電加圧焼結プロセスである放電プラズマ焼結を併用することで、従来よりも低温・短時間の焼結により緻密かつ微細な組織を持つAlNセラミックスを作製した。さらに、針状のAlN結晶であるAlNウィスカーをAl系融液の直接窒化により合成し、原料粉末へ添加することでAlNセラミックスの組織制御を試みるとともに、緻密化や熱伝導性、機械的強度へのウィスカー添加の影響を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Dense and fine AlN ceramics were fabricated at lower sintering temperature for shorter sintering time by spark plasma sintering with low-temperature sintering additives containing small amount of boron. In addition, AlN whiskers synthesized by direct nitridation of Al containing melt were added to raw powders to control the textures of AlN ceramics. The effects of AlN whisker addition to the densification, thermal conductivity, and mechanical strength of AlN ceramics were also evaluated.

研究分野：無機材料化学

キーワード：セラミックス 窒化アルミニウム ウィスカー 組織制御 放電プラズマ焼結 熱伝導性

1. 研究開始当初の背景

窒化アルミニウム(AIN)セラミックスは高い熱伝導性と優れた電気絶縁性を持ち、電鉄・自動車の制御用半導体や高輝度 LED 照明などのパワーデバイス用の放熱基板として利用されている。AIN は難焼結性物質であり、酸化イットリウム(Y_2O_3)や酸化カルシウム(CaO)などの焼結助剤を添加し、液相焼結により緻密化が行われる。しかし、緻密かつ高い熱伝導性を持つ AIN セラミックスを得るためには、 $1800^{\circ}C$ -数 h という高温・長時間の焼結が必要であり、AIN セラミックスの製造コスト増加の大きな原因となっている。また、高温・長時間の焼結は過度の粒成長を引き起こすことで強度・靱性を劣化させ、材料としての信頼性の低下を招く。すなわち、AIN セラミックスの製造において、高熱伝導性と高信頼性、焼結プロセスの低温・短時間化の 3 つを並立させることは困難であるといえる。

2. 研究の目的

低温・短時間焼結プロセスを導入しながら、AIN セラミックスの高熱伝導化と高信頼性化を進めていくためには、焼結助剤や焼結法の検討に加え、焼結体の組織制御を行っていく必要があると考えられる。本研究では、 Y_2O_3 -CaO 系助剤にホウ素(B)を少量添加した低温焼結助剤と通電加圧焼結プロセスである放電プラズマ焼結(SPS)を組み合わせ利用し、従来よりも低温・短時間の焼結により緻密な AIN セラミックスを作製し、微構造や熱伝導性の評価を実施した。さらに、針状の AIN 結晶 (AIN ウィスカー) を合成し、種結晶もしくは高熱伝導核として原料粉末へ添加して焼結を行い、粒子形状の柱状化を進めることで、高い熱伝導性と信頼性を持つ AIN セラミックスの作製について検討を行った。

3. 研究の方法

研究期間の前半では低温焼結助剤と SPS を併用した AIN セラミックスの低温・短時間焼結プロセスの構築を進めた。市販のサブミクロンサイズの AIN 粉末に焼結助剤として Y_2O_3 粉末、 $CaCO_3$ 粉末、B 粉末または六ホウ化ランタン(LaB_6)粉末を添加し、湿式ボールミル混合を行った。AIN 粉末に対する助剤の添加量は、3wt% Y_2O_3 -1wt%CaO-0.08wt%B (組成 0.08B) または 3wt% Y_2O_3 -1wt%CaO-0.25wt% LaB_6 (組成 0.25 LaB_6) とした。得られたスラリーを乾燥・造粒後、常圧焼結(PLS)または放電プラズマ焼結(SPS)を用い、 N_2 雰囲気下で焼結を行った。PLS の場合、焼結温度は $1550\sim 1650^{\circ}C$ 、焼結時間は 2 h とした。また、SPS の場合の焼結温度は $1450\sim 1650^{\circ}C$ 、焼結時間は 5 min、焼結の際の加圧力は 50 MPa を基本としたが、これらのパラメーター

は緻密化の進行状況に応じて適宜調整を行った。

期間の後半では原料粉末に AIN ウィスカーを添加することで AIN セラミックスの組織制御が可能かを検討した。AIN ウィスカーは市販品が存在しないため、金属 Al を含む融液 (メルト) を高温で窒素と反応させる直接窒化法を用いて合成を行った。Al 粉末と Si 粉末の混合物を反応焼結 Si_3N_4 りつぽに入れ、Ar 雰囲気下 $1450^{\circ}C$ で溶融した。その後、炉内を N_2 雰囲気に切り替えながら $1700^{\circ}C$ まで加熱して 2 h 保持することで AIN ウィスカーを成長させた。得られたウィスカーについて、X 線回折(XRD)による構成相の同定、走査型電子顕微鏡(SEM)およびエネルギー分散型 X 線分光分析(EDS)による結晶形態の観察と元素分布の計測をそれぞれ行った。その後、ウィスカーを AIN 原料粉末に対して内掛けで最大 20vol%まで添加してウィスカーを潰さないように注意しながら低温焼結助剤とともに混合し、ウィスカー無添加の場合と同様の条件で PLS または SPS により焼結を行った。

上記のようにして得られた焼結体試料の研削・研磨加工を行ったのち、アルキメデス法による密度測定、SEM による微構造観察を行った。さらに、一部の試料についてはレーザーフラッシュ法による熱伝導率の測定、三点曲げ強度の測定を行った。

4. 研究成果

(1) 低温焼結助剤と SPS を駆使した AIN 焼結体の低温・短時間焼結

Y_2O_3 -CaO-B 系の低温焼結助剤(0.08B)を利用し、PLS または SPS で作製した AIN セラミックスの相対密度を算出したところ、 $1650^{\circ}C$ での焼結ではそれぞれ 96%、99%であり、PLS でも緻密化が十分に進んでいた。しかし、PLS では焼結温度を $1600^{\circ}C$ にすると相対密度は 74%と大きく低下し、 $1550^{\circ}C$ では 55%とほとんど緻密化が見られなかった。これに対し、SPS の場合は図 1 に示す通り、 $1550^{\circ}C$ で 5 min、 $1500^{\circ}C$ でも 10 min の焼結でも相対密度は 99%以上に達しており、ほぼ完全に緻密化していることが明らかとなった。焼結温度が $1450^{\circ}C$ に低下すると相対密度は 89%まで低下するが、 Y_2O_3 -CaO- LaB_6 系の低温焼結助剤(0.25 LaB_6)を用いると 91%程度とやや改善した。この助剤を用い、SPS の際の加圧力を通常の 2 倍である 100 MPa まで上げると、相対密度は 94%まで向上し、さらに焼結時間を 30 min まで延長することで 99%以上と完全な緻密化を達成した。以上のことから、AIN セラミックスの焼結プロセスの低温・短時間化には低温焼結助剤と高圧力の SPS の併用が極めて効果的であることが分かる。図 2 は、上述の $1450^{\circ}C$ ・30 min、加圧力

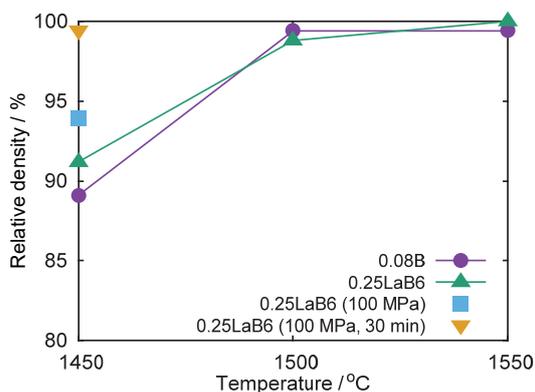


図1 低温焼結助剤とSPSを併用して作製した試料の相対密度

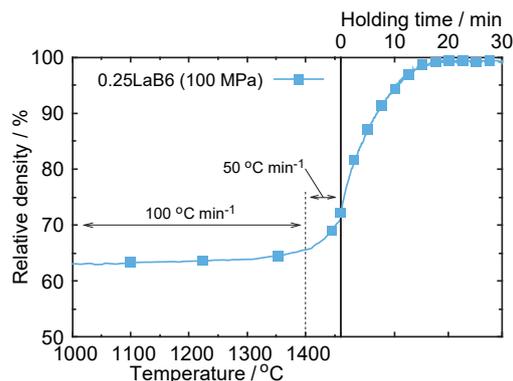


図2 SPS中の相対密度の変化

100 MPaの条件で焼結を行った際の相対密度の時間変化をSPSの際の試料の変位曲線から計算したものである。焼結収縮自体は1350°C付近から開始し、1450°Cキープ後に急激に緻密化が進んでいることが分かる。

SPSにより作製した試料の破断面の微構造をSEMで観察した結果を図3に示す。いずれもSPSの際の加圧力を50 MPaとして作製した試料のものである。1500°C焼結に比べ、1450°C焼結では粒子間にやや隙間が目立っており、この結果は相対密度が低いことと対応しているように見える。一方で、焼結体の粒径はいずれの場合も1~2 μm程度と微細な組織を持っていた。原料のAlN粉末の粒径とあまり変わらないことから、高温・長時間のPLSで作製した試料で見られるような焼結中の粒成長はほとんど起こっていないことが示唆される。SPSの場合、直流パルス大電流を導電性の型に通電して加熱するため昇温速度が極めて速く、加圧による効果も併せて焼結初期に急激な緻密化が起こるとされている。このため、AlN粒子が粒成長を起こす間もなく粒子同士の焼結が起こっていると考えられる。

図4にSPSにより作製した試料の熱伝導率を示す。いずれの試料も熱伝導率は80 W m⁻¹ K⁻¹以下と市販の高温・長時間焼結したAlNセラミックスに比べて低い値となっていた。焼結温度が低下すると熱伝導率はさらに低下す

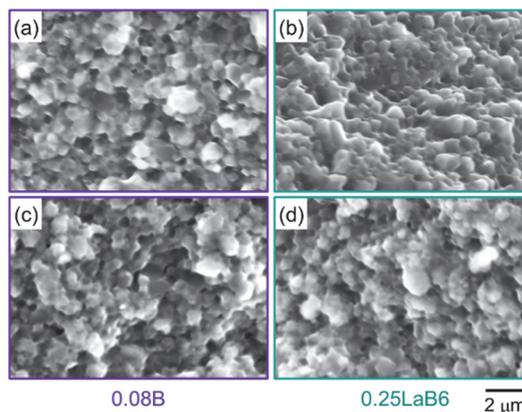


図3 低温焼結助剤とSPSを併用して作製した試料の微構造: (a)(b) 1500°C焼結, (c)(d) 1450°C焼結

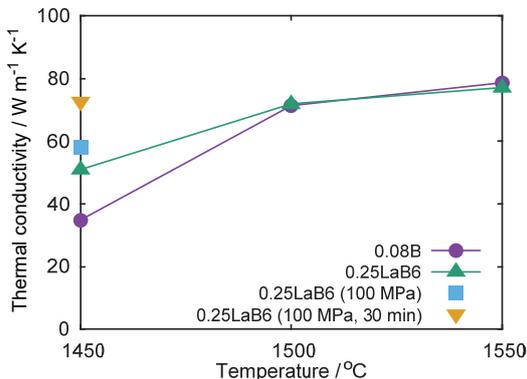


図4 低温焼結助剤とSPSを併用して作製した試料の熱伝導率

る傾向が見られているが、これは相対密度の低下により起こっていると考えられる。一方で、1450°C焼結でも加圧力100 MPaで30 min焼結して完全に緻密化させた試料では1550°C焼結とほぼ同程度の熱伝導性が得られていることも分かる。AlNセラミックスの熱伝導率は気孔の存在のほか、AlN粒子内への不純物酸素の固溶や粒界相の存在によっても低下することが知られている。低温・短時間焼結では焼結助剤由来の液相による粒内の不純物固溶酸素の除去効果が働きにくいこと、粒径が小さく単位長さ当たりの粒界数が多いため、熱伝導性が低下していると考えられる。

(2) Al系メルトの直接窒化によるAlNウィスカーの合成

図5に、Al:Si = 1:0 すなわち純Alメルトを直接窒化して合成したAlNウィスカーの外観写真とSEM画像を示す。ウィスカーはメルトの上部のほか、るつぼの壁面からも成長していた。ウィスカーの直径は細いものでは10 μm以下、太いものでは200 μm程度であり、アスペクト比が100を超えるものも見られた。Siを含むAl:Si=1:1やAl:Si=1:3のメルトから合成した場合、AlNウィスカーの生成量は減少するが、全体的に太いウィスカーが生成する傾向が強くなっていた。AlとSiの

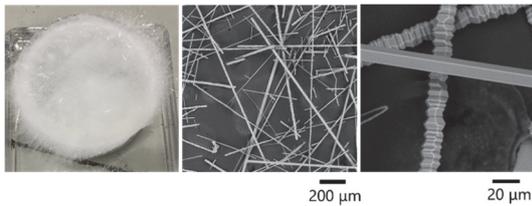


図 5 Al:Si=1:0 のメルトから合成した AlN ウィスカーの外観写真と SEM 画像

窒化熱を比較すると Al の方が大きいため、Si の添加で窒化速度が遅くなり、一つひとつの核が大きく成長したと考えられる。

作製されたウィスカーを粉碎して XRD 測定を行ったところ、いずれも AlN 単一相であることが確認された。また、ウィスカーを粉碎せずに XRD 測定を行い、これらウィスカーの長手方向が AlN の結晶格子の c 軸方向となっていることが明らかとなった。SEM-EDS による元素分布の計測を行ったところ、Si を含むメルトから合成したウィスカーの表面からは Al と N 以外に少量の Si が検出された。

(3) AlN ウィスカーの添加による AlN 焼結体の組織制御と特性評価

Al 系メルトの直接窒化で合成した AlN ウィスカーを市販の AlN 粉末に添加し、SPS および PLS で焼結した試料の相対密度を図 6 に示す。なお、図中の Al:Si=1:0 10vol% などの表記はウィスカー合成の際の原料メルトの組成とウィスカーの添加量を表す。SPS を用いて焼結した場合、試料の相対密度はウィスカー 10vol% 添加試料でも相対密度 99% 前後と完全に緻密化しており、20vol% 添加しても相対密度は 98% 以上を保っていた。これに対し、PLS ではウィスカー無添加では相対密度 98% 近くまで緻密化するが、Si を含むメルトから合成したウィスカーを 10vol% 添加すると 95% 程度まで低下しており、ウィスカー添加が焼結を阻害していることが分かる。

純 Al メルトから合成したウィスカーを 10vol% 含む SPS 焼結体の研磨面の SEM 画像を図 7 に示す。添加された AlN ウィスカーは、径が数 μm から最大 100 μm 程度の柱状粒子として試料中に存在している。全体的に見て気孔は少なく、ウィスカーの周囲にも目立った空隙は観察されない。また、ウィスカー以外の粒子の粒径は約 1~2 μm 程度であり、ウィスカー無添加の場合と同様にほとんど粒成長していなかった。

作製された焼結体の熱伝導率を測定した結果を図 8 に示す。PLS で作製したウィスカー無添加試料では約 $115 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の熱伝導率が得られているが、ウィスカーを 10vol% 添加すると熱伝導率が $80 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 以下に低下した。また、SPS で作製した試料では、ウィス

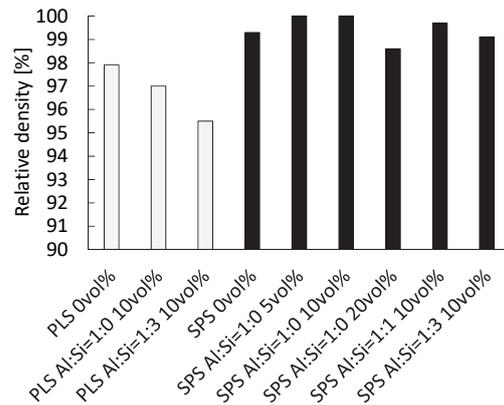


図 6 AlN ウィスカーを添加して焼結した試料の相対密度

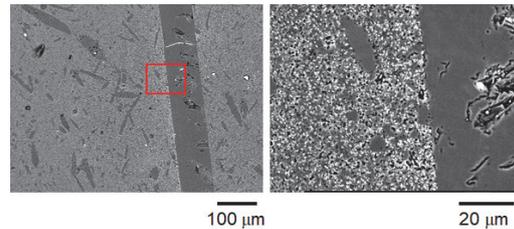


図 7 Al:Si=1:0 10vol% AlN ウィスカー添加試料の微構造

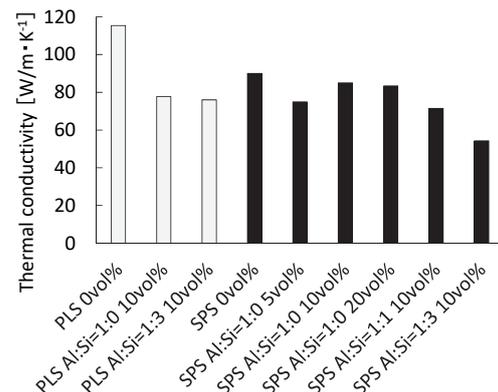


図 8 AlN ウィスカーを添加して焼結した試料の熱伝導率

カー無添加試料で $85 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 程度であり、純 Al メルトから合成したウィスカーを添加した試料では添加量に大きく依存せず $75 \sim 80 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の値を示したが、Si を含むメルトから合成したウィスカーを利用すると熱伝導率が大きく低下した。今後は緻密化のさらなる促進に加えて、ウィスカー自体の熱伝導性の向上も必要であると考えられる。

機械的特性として PLS で作製した焼結体の三点曲げ強度を測定したところ、ウィスカー無添加の試料では 150 MPa 程度に留まっていた。AlN ウィスカーを 5vol% 添加した試料は相対密度がやや低いにも関わらず 200 MPa と向上していた。ウィスカー添加試料では破断までのひずみ量が増大しており、その分破断までの応力が増大していることが明らかとなった。機械的特性はウィスカーの存在

により強化されうるが、一方で焼結体中に空隙を生じさせる欠陥ともなりうるため、今後はSPSで完全に緻密化させたウイスカー添加試料についても機械的特性の評価を進めていく必要があると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

[1] 小林亮太, 高木豪之, 福富友貴, 岩本尚土, 野口陽平, AlN ウイスカー/AlN 複合セラミックスの作製と微構造、熱伝導性, 粉体工学会誌, 53, 820-823 (2016). 査読有

[2] Ryota Kobayashi, Yuuki Fukutomi, Takayuki Takagi, Synthesis of AlN needles by nitridation of Al-Si melt, 124, 1161-1163 (2016). 査読有

[3] Ryota Kobayashi, Yoshihiro Nakajima, Kenji Mochizuki, Koichi Harata, Takashi Goto, Kentaro Iwai, Junichi Tatami, Densification of AlN Ceramics by Spark Plasma Sintering under 1550 °C, Advanced Powder Technology, 27, 860-863 (2016). 査読有

〔学会発表〕(計7件)

[1] 小林亮太, 岡崎裕也, 阿部海里, 橋本怜, 原田晃一, 後藤孝, 粗大粒子を含む AlN セラミックスの緻密化, 第22回通電焼結研究会(招待講演), 仙台 (2017).

[2] 小林亮太, 橋本怜, 岡崎裕也, 阿部海里, AlN セラミックスの微構造と特性に及ぼす AlN 針状結晶添加の影響, 日本セラミックス協会第30回秋季シンポジウム, 神戸 (2017).

[3] 小林亮太, 岩本尚土, 高木豪之, 福富友貴, 中島由博, 原田晃一, 後藤孝, 放電プラズマ焼結を駆使した AlN セラミックスの超低温・短時間焼結, 第21回通電焼結研究会(招待講演), 仙台 (2016).

[4] 小林亮太, 高木豪之, 福富友貴, 岩本尚土, 原田晃一, 後藤孝, AlN/AlN ウイスカー複合セラミックスの作製と特性評価, 日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム, 広島 (2016).

[5] 小林亮太, 岩本尚土, 福富友貴, 高木豪之, 窒化アルミニウムの緻密化と熱伝導性に及ぼすウイスカー添加の影響, 粉体工学会 2016年度春期研究発表会, 岡山 (2016).

[6] 小林亮太, 高熱伝導性を持つ窒化物セラミックスの低温焼結と組織制御, 第25回日本MRS年次大会, 横浜 (2015).

[7] Ryota Kobayashi, Yoshihiro Nakajima, Kenji Mochizuki, Koichi Harata, Takashi Goto, Kentaro Iwai, Junichi Tatami, Densification of AlN Ceramics by Spark Plasma Sintering at 1450 °C, ICCCI2015, Okayama (2015).

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.imc.esse.tcu.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 亮太 (KOBAYASHI, Ryota)

東京都市大学・工学部・准教授

研究者番号: 30548136