

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19560731

研究課題名 (和文)

AlN セラミックス低温ホモ接合材の研究—継ぎ目のない接合体実現に向けて

研究課題名 (英文)

Study of filler materials to join AlN ceramics at low temperature—to realize seamless joint bodies

研究代表者

甲斐 綾子 (KAI AYAKO)

山口大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：50253167

研究成果の概要：

尿素と塩化アルミニウム六水和物の熱分解により窒化アルミニウム(AlN)が生成する反応の詳細及び AlN が生成する直前の前駆体の物性、原材料のモル比が AlN 生成に及ぼす効果を調べた。これらの結果より、AlN 前駆体中には多量のラジカルと斜方晶のフラーレン様結晶が存在していること明らかにした。また、このフラーレン様結晶と AlN 生成には相関があることがわかった。また、この AlN 前駆体物質を AlN セラミックスの接合材に用いることにより、1000℃から接合が可能であり、1500℃で最高 155MPa の剪断強度をもつ接合体を作製することができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2008 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：窒化アルミニウム、セラミックス、接合、前駆体、ラジカル

1. 研究開始当初の背景

窒化アルミニウム (AlN) は、高熱伝導率、高電気絶縁性、低熱膨張率、毒性がないという優れた特性を持っている。この特性に着目し、現在、AlN セラミックスは、絶縁被膜材料、半導体放熱基板として用いられているが、水冷ジャケット用の中空体、ディスプレイ大型化に対応した大面積体、さらに様々な装置や機械に対応する複雑形状体が求められている。このような場合、一体成形体を粉末か

ら作製するのは困難なため、単純な形状のセラミックス同士を接合して目的成形体を得ることが不可欠となっている。

AlN セラミックス同士の接合には、ロウ付けや焼結が一般的であるが、異種の接合剤を用いる場合、熱膨張率差によって耐熱衝撃性が劣るため接合部が割れたり剥離などの欠陥が発生したり、濡れ性が悪く接合が完全に行われない、あるいはロウ材の導電性のため電気絶縁性が失われるなど数々の問題点が

ある。これらは、接合強度の低下だけでなく、接合面における熱伝導等特性の低下の要因となる。そこで、接合剤部分自体が基板同様 AlN となるホモ接合への期待が高まっている。しかしながら、現在では、接合剤として AlN 粉末を使用する焼成接合、金属 Al を挟んで還元する還元法、鏡面研磨した AlN セラミックス基板同士を加圧加熱する圧着法などが報告されているが、どれも -1800°C の高温で長時間を要するため、AlN 結晶粒成長による強度低下やその他物性の変化が懸念される。以上のように、ホモ接合方法に対する要求は高いにもかかわらず、物性変化がほとんど起こらない低温・短時間での方法はまだ確立されていない。

申請者は、 $500-600^{\circ}\text{C}$ 程度の低温で分解し活性化する TiH を接合剤として、AlN セラミックスの接合研究を行ってきた。その成果から、低温でホモ接合を実現するには、低温化学反応により最終的に AlN となる物質を接合剤に用いることが可能ではないかと推測し、窒素含有有機物とアルミニウム塩から AlN を合成する方法に着目した。すなわち、それら出発物質から生成した AlN 前駆体をセラミックス基板間に介在させることにより、前駆体から AlN 結晶生成反応時に基板との結合も同時に形成できるのではないかと考えた。そして、尿素と塩化アルミニウム六水和物を出発材料として、この混合物を 800°C で熱処理した AlN 中間生成物を接合剤に用いて 1100°C 、1 時間で AlN セラミックス間の接合に成功し、シェア強度 $5-7 \text{ kg/mm}^2$ の接合体を得ることができた。しかしながら、接合層には、出発材料に含まれる炭素が 10 wt% 程度残存するという問題点が生じている。これを解決するため、申請者らは、炭素含有量の少ない出発物質の検討や酸化剤添加による炭素除去の検討を行っているが、ホモ接合には至っていない。そこで、着想の原点に立ち戻り、この系における AlN 生成過程を明らかにし、AlN 結晶形成に関与する前駆体の同定を行って、その物質だけを抽出または合成するアプローチ方法を取る方針に至った。上記した予備実験の結果は、AlN 前駆体だけを接合剤として用いることができれば、ホモ接合が可能であるということを強く示唆している。

2. 研究の目的

本申請では、低温で AlN ホモ接合を実現するため以下の研究を行う。

- (1) 尿素・塩化アルミニウムを出発材料とした場合の AlN 生成過程を明らかにする。
- (2) AlN 前駆体の同定と物性を明らかにする。
- (3) 原材料モル比の効果を調べ、高純度な AlN を生成する条件及び、AlN 生成に及ぼす

要因を明らかにする。

(4) AlN 前駆体を用いてホモ接合を行う。

3. 研究の方法

(1) AlN 前駆体生成方法

尿素と塩化アルミニウム六水和物 (モル比：尿素/塩化アルミニウム六水和物 = 1、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100) の混合物を窒素流中で $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温し 850°C で 1-300 分間保持して AlN 前駆体接合材 (以下接合材) を作製した。またその後、窒素流中で昇温速度 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 1200°C まで加熱して最終生成物を得た。

また、AlN 生成過程を調べるため、熱重量と示差熱分析(TG-DTA)を行った。

(2) AlN 前駆体の評価方法

結晶構造を X 線回折(XRD)装置(理学)、結合状態をフーリエ変換赤外分光(FT-IR)装置(日本分光、4100ST)、元素分析を CHN 元素分析装置(Perkin Elmer, PE20400 II)、微細構造を走査型電子顕微鏡(SEM)、不対電子密度を電子スピン共鳴(ESR)装置(Bruker, ELEXSYS500)で調べた。

(3) 接合方法

接合材を AlN セラミックス (トクヤマ、SH15) 間に 0.20 mg/mm^2 塗布し、ホットプレス装置(富士電波工業、ハイマルチ 5000)、放電プラズマ焼結装置(SPS シンテックス)を用いて窒素流中で昇温速度 10、 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、加圧力 0、10、20、40、60、80 MPa で 1000 、 1100 、 1200 、 1300 、 1400 、 1500°C 、50 分保持し接合体を作製した。

(4) 接合体の評価方法

接合体の接合強度は、簡易専断強度試験装置 (NMB TG-5kN TECHNO GRAH) を用いて測定を行った。接合層の評価は、SEM、元素分布を EDX で行った。

4. 研究成果

(1) AlN 生成過程

(a) 室温での反応

原材料の塩化アルミニウム六水和物と尿素を室温で混合すると、図 1 の XRD パターンに示すように、新しい結晶が形成されることがわかった。FT-IR 測定の結果、混合物では、尿素の C=O 振動モードが認められず、新しく $500-800$ に振動モードが出現した。XRD パターンのシミュレーションの結果、新しく生成される結晶は、アルミニウムに尿素の C=O の酸素が 6 分子配位した構造である可能性が示された。

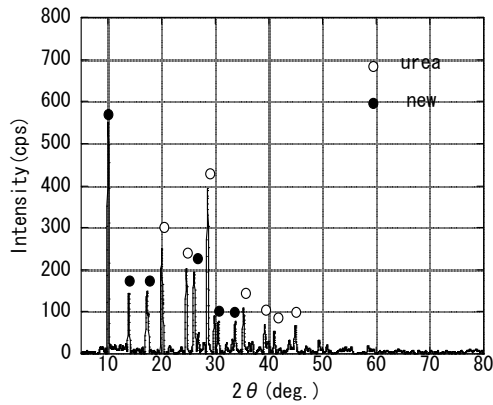


図1 尿素と塩化アルミニウム六水和物(モル比 6)を室温で混合した試料の XRD パターン

(用)低温領域での反応(室温~400°C)

室温で未反応の尿素は一連の熱分解反応後、シアヌル酸とトリウレットを生成した。しかし、その後の融解と分解反応は不明瞭となり、310°Cで塩化アンモニウムが生成し揮発した。このように、原材料単独では起きない新しい反応が起きていることが明らかとなった。このため、原材料だけの場合に比べ、重量は12wt%多い値を示した。

(火)中温領域の反応(400~800°C)

図2に示すように、試料はアモルファス状態となり、その間、500°Cで重量減少を伴う吸熱反応が起こった。この反応はFT-IR測定の結果より、N-H結合の切断とAl-N結合の形成に起因すると考えられる。

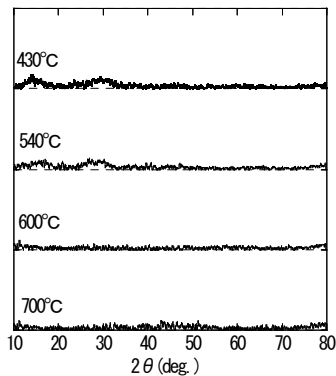


図2 尿素と塩化アルミニウム六水和物の混合試料(モル比 30)を窒素中で430、540、600、700°C加熱後の XRD パターン

(水)高温領域の反応(800°C以上)

図3に示すように、800°Cで新たな結晶相が出現し、この結晶の分解とともに約900°Cで六方晶AlNが形成されることがわかった。AlNの結晶性は、図4に示すように、温度上昇とともに向上し、1600°Cで市販AlNと同程度となった。

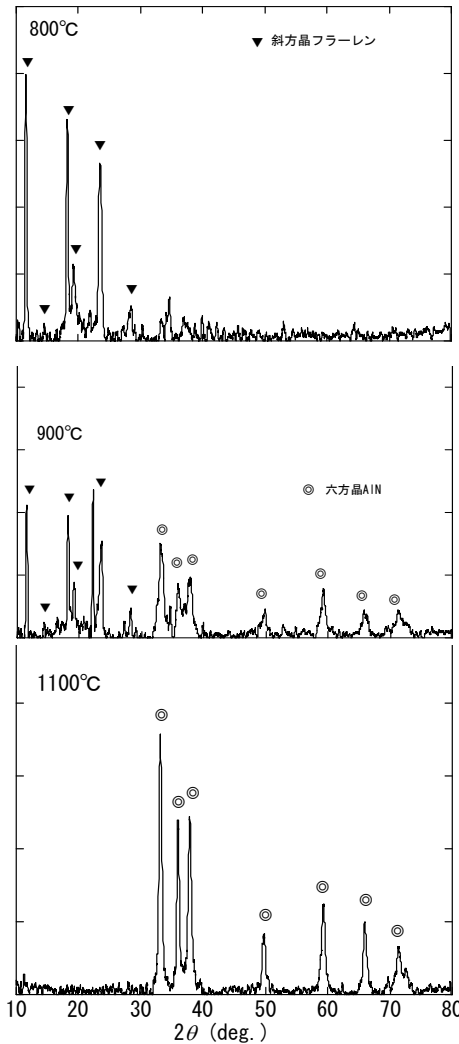


図3 尿素と塩化アルミニウム六水和物の混合試料(モル比 30)を窒素中で800、900、1100°C加熱後の XRD パターン

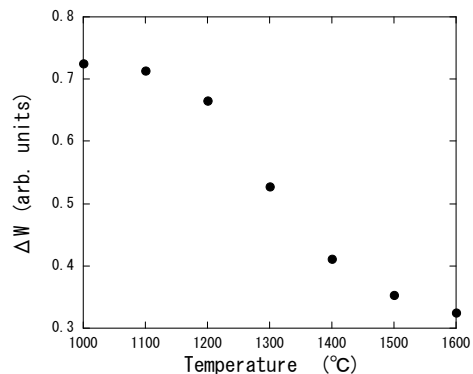


図4 尿素と塩化アルミニウム六水和物の混合試料(モル比 30)を窒素中熱処理した温度に対する生成したAlN結晶の(001)面の XRD ピーク半値幅

(2) AlN 前駆体接合材のキャラクターゼーション

(目)元素組成

原材料モル比 30 で生成した前駆体は、アルミ

ニウム 29.0wt%、窒素 42.8wt%の他、炭素 22.4wt%、酸素 5.5wt%、水素 0.3wt%を含んでいた。このように前駆体中の N/Al のモル比は約 2.8 とまだ窒素過剰状態であり、原材料からの炭素を多量に含有していることがわかった。

(用)結晶相とアモルファス相

図 3 に示したように、新しく出現した結晶相のピーク位置は斜方晶フラレンとほぼ一致したが、強度比は一致しなかった。多量の炭素を含んでいることから、まだ確認は不十分であるが、炭素骨格をもつ斜方晶フラレン様の物質が形成されていると考えられる。また図 5 に示すように FT-IR の測定結果から、Al-N₂(2170 cm⁻¹ 付近)、C-N(1800-1000 cm⁻¹) の結合を含んでいることがわかった。

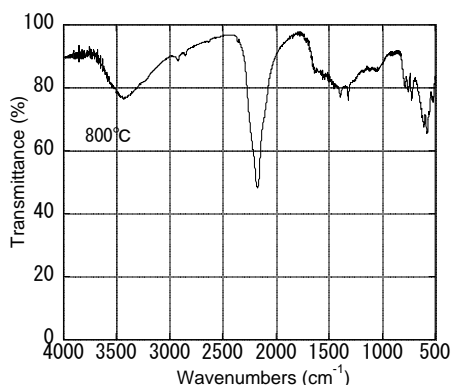


図 5 尿素と塩化アルミニウム六水和物(モル比 30)を窒素中で 800°C 加熱した試料の FT-IR スペクトル

(火)微細構造

図 6 に示すように、編目様の多孔質であった。

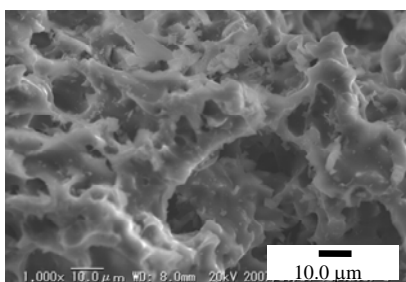
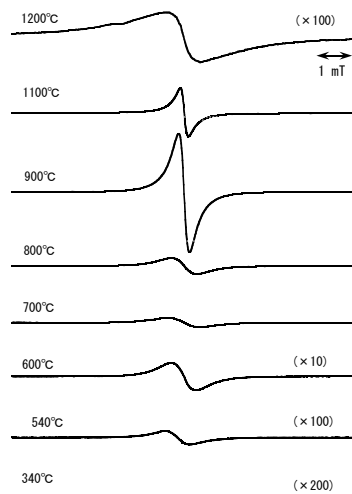


図 6 尿素と塩化アルミニウム六水和物(モル比 30)を窒素中で 800°C 加熱した試料の SEM 像
(水)ラジカル

ESR 測定により、図 7 に示すように $g=2$ 付近にアモルファス状炭素中のラジカルと考えられる信号が検出された。この信号のスピン密度は、前駆体から AlN が形成される温度領域で最大値を示した。従って、反応性が非常に高く、接合材として有望であることがわかった。

(a)



(b)

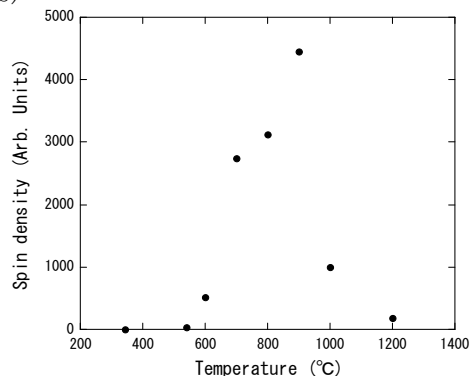


図 7 尿素と塩化アルミニウム六水和物(モル比 30)を窒素中で加熱した試料の (a)ESR スペクトルと(b)スピン密度

(3) 原材料モル比の効果

(E)AlN 生成

AlN 生成には過剰の尿素が必要であり、原材料モル比が 1 では酸化アルミニウム (α -Al₂O₃) が生成する。また、原材料モル比減少とともに AlN 生成が増加し、40 以上では飽和傾向を示すことがわかった。

(用)AlN 中の残存炭素

原材料モル比 10 では 1200°C 加熱後の AlN 中に残存する炭素は 40wt% と高濃度になる。しかしながら、残存炭素濃度は原材料モル比上昇とともに減少し、モル比 40 以上では、AlN 前駆体物質から AlN が生成される過程で炭素は除去され、約 1wt% まで減少する。これらの結果から、高純度の AlN を得るためには原材料モル比を高くすることが必要であることがわかった。

(火)フラレン様結晶とラジカルの役割

XRD 測定の結果から、フラレン様物質と

AlN 生成の間には相関が認められた。残存炭素が減少することから、フラーレンは前駆体中の酸素を還元している可能性が高いと考えられる。一方、ラジカル量と AlN 生成量の間には相関が認められなかった。

(4) 接合体の評価

(i) 接合加圧力の効果

図 8 に示すように、接合体の剪断強度は、加圧力とともに上昇し、40 MPa 程度で最大となりその後減少した。AlN 生成過程で炭素、酸素などの不純物と窒素などの揮発性化合物が放出されるので、加圧焼結が必要であるが、過剰な加圧力は接合を阻害することが示された。

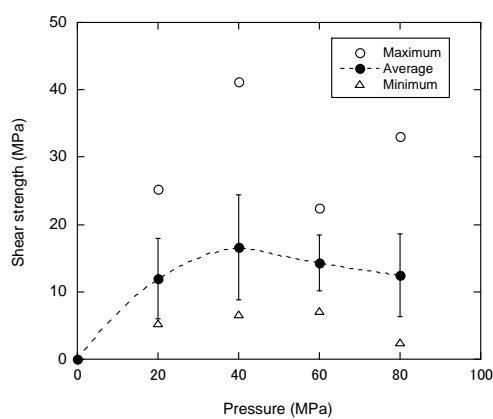


図 8 接合体（接合温度 1200°C）の剪断強度に対する接合時加圧力の効果

(ii) 接合温度依存性

図 9 に示す通り、1000°C から接合可能であった。破断は接合層内部で起きることから、接合界面での接合は強固であると考えられる。接合体のせん断強度は、接合温度 1400°C から上昇し、1500°C で 88 ± 29 MPa（最高 155 MPa, 最低 49 MPa）の値を示した。さらにこの条件では母材破壊も多く観察された。以上のように、本研究の AlN 前駆体を用いた接合材は、実用レベルの接合強度を持つ接合体作製が可能であることがわかった。

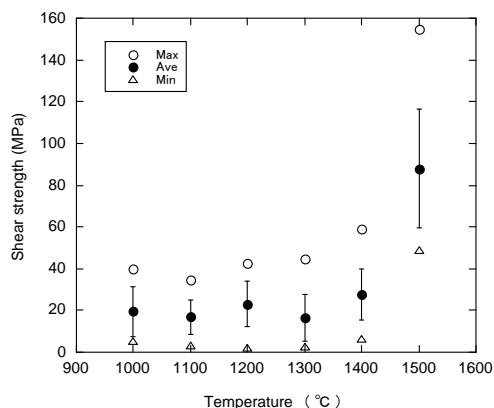


図 9 接合温度（加圧力 40MPa）に対する接合体の剪断強度

(iii) 微細構造

図 10 に示すように、1300°C までは接合層内部にはポアが多く観察され焼結性が悪かったが、1500°C では、緻密化が進んでいることが確認された。結晶性についても図 4 に示したように、1500°C では結晶性も向上していると考えられる。

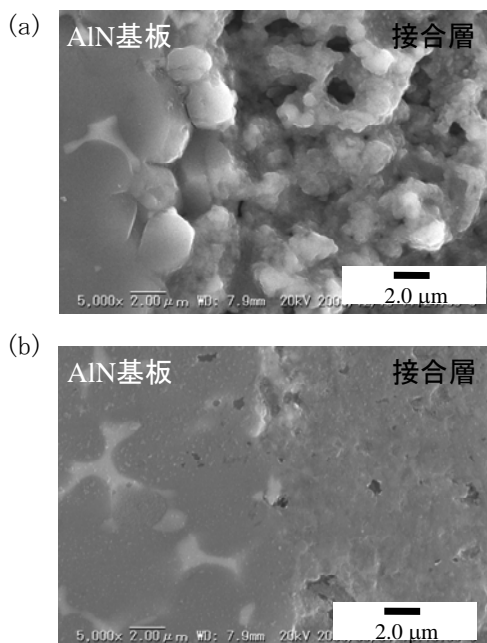


図 10 接合体断面の SEM 像 (a)1300°C で接合 (b) 1500°C で接合、接合時の加圧力はともに 40 MPa

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 1 件）

① Ayako Kai, Daisuke Tomohiro, Yukihiro Kanechika and Toshikatsu Miki: Electron Spin Resonance of Defects Related with Thermal Conductivity in AlN Ceramics. Japanese Journal of Applied Physics, 2008. 査読有

〔学会発表〕(計 3件)

① 甲斐綾子、AlN を形成する反応性接合材を用いた AlN セラミックス間の接合、日本セラミックス協会 2009 年年会、2009 年 3 月 17 日、東京理科大学

② 甲斐綾子、AlN 前駆体物質を用いた導電性 AlN セラミックスの研究、日本セラミックス協会 2009 年年会、2009 年 3 月 17 日、東京理科大学

③ 甲斐綾子、尿素と塩化アルミニウム六水和物からの AlN 生成—原材料モル比の効果、日本セラミックス協会 2008 年年会、2008 年 3 月 21 日、長岡技術科学大学

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

甲斐 綾子 (KAI AYAKO)

山口大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：50253167

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし