

機関番号：13901

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20613005

研究課題名 (和文) 焼結助剤を必要としない窒化アルミニウムの精密型内反応合成

研究課題名 (英文) Reaction synthesis of aluminum nitride in precision mold without sintering agents

研究代表者

小橋 眞 (KOBASHI MAKOTO)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90225483

研究成果の概要 (和文)：窒化アルミニウム (AlN) の製造方法として熔融アルミニウムの粉末プリフォームへの自発的浸透法を検討した。粉末プリフォームとして、チタン粉末と窒化ホウ素粉末を混合して使用した。この研究では、熔融アルミニウムの浸透可否に及ぼす温度、粉末組成、プリフォーム相対密度の影響などを明らかにした。また、微視組織に及ぼす同条件の影響も調査した。熔融アルミニウムの温度が 1000℃以上であれば、BN を含む粉末相に自発的に浸透し、粉末組成の影響を強く受けないことを見いだした。また、AlN の生成量は 1400℃以上の加熱で顕著に増加した。アルミニウムの量が不足すると BN が分散相として残留し、さらに型寸法転写性も低かった。アルミニウムをリッチに含む試料については、アルミナ製の型内形状を非常に精密に転写し、寸法精度も高いことが実証された。

研究成果の概要 (英文)：The reactive infiltration of molten aluminum into a powder preform was investigated as a processing route for aluminum nitride (AlN). As the powder preform, titanium and boron nitride (BN) powders were blended and compacted. The infiltration occurred spontaneously at temperatures above 1173 K, and turned out to be irrelevant to the BN powder size and BN/Ti blending ratio. However, the conversion ratio of BN to AlN was prominent above 1673K. When the amount of aluminum is not sufficient, residual BN was observed in the microstructure, and the morphology of the mold was not copied precisely. The specimen containing rich aluminum showed the good transcriptional behavior.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：複合材料

科研費の分科・細目：元素戦略

キーワード：複合材料、窒化アルミニウム、in situ 反応、無加圧浸透法、反応浸透法、低温合成

1. 研究開始当初の背景

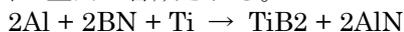
窒化アルミニウム(AlN)は、優れた熱伝導性を有するため、半導体デバイスの放熱基板やフラットパネルディスプレイ (FPD) の製造基板などへの応用が期待されている。特に、液晶やプラズマをはじめとした FPD マザー

ガラスは大型化が進み、その製造基板には、マイクロメートルオーダーでの平面度を持ち、メートルオーダーのサイズを持つ大型パネルの製造が必要である。通常、AlN セラミックス部材を製造するには焼結法が用いられ、各種酸化物を焼結助剤として添加する。

AlN 単体では、約 2050°Cの温度で加圧焼結しなければならないが、焼結助剤の添加により、AlN の焼結温度は、1800°Cとなり、さらに常圧下で焼結可能となる。しかしながら、焼結助剤の使用により、熱的特性は低下してしまう。また、焼結助剤として、ディスプロシウムなどの希少元素を用いることがあるため、それらを使用しない、大型 AlN 部材製造プロセスの開発が望まれている。また、セラミック部材の製造方法には、HIP をはじめとする、焼結法が用いられるが、近年、精密ネットシェイプ成形への関心が高まり、スラリー注入法やプレス成形法などが開発されてきた。現在でも、一層の精密型成形が可能なセラミック合成プロセスの開発が期待されている。

2. 研究の目的

本研究課題では、図 1 に示すような、AlN 合成プロセスを提案している。まず、鋳型の内部に BN 粉末と Ti 粉末を混合して充填し、そこへ熔融 Al を浸透させる。Ti および BN と熔融 Al の固液界面エネルギーは、共に小さいので、熔融アルミニウムは、毛細管力にて鋳型内を隙間なく充填する (Capillary Infiltration)。さらに、浸透後は、次式に示す *in situ*(その場)反応により、TiB₂/AlN 複合材料が型内で合成される。



このプロセスは、従来の手法 (焼結, HIP, インジェクション, プレス成形など) と比較して、次のような優れた特徴を有する。

- ・ 焼結助剤が不要
- ・ 化学反応を利用するので、外部からのエネルギー投入量が著しく小さい超低環境負荷プロセス
- ・ 大型セラミックスを高寸法精度で製造可能

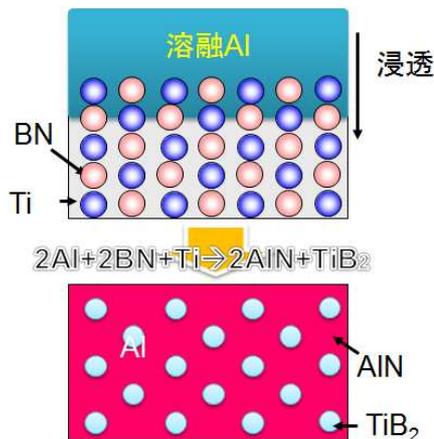


図 1 本プロセスの概念図

3. 研究の方法

BN 粉末 (ave. 10 μ m or <1 μ m) と Ti 粉末 (<45 μ m) を BN/Ti モル比が 2, 3, 4 となるように混合し、得られた混合粉末を自然充填, タッピング, 200MPa 圧粉のいずれかの方法でアルミナ坩堝内に充填した。その上にアルミニウムインゴットを設置し、Ar 雰囲気下にて 900°C以上の温度で保持することで熔融アルミニウムを無加圧浸透と、その後の *in situ* 生成を誘起した。また、アルミニウム量の影響を調査するために、インゴットを用いずに、BN 粉末, Ti 粉末, アルミニウム粉末 (53~106 μ m) をモル比 2/1/1.5, 2/1/2, 2/1/3 で混合し、200MPa で圧粉後、Ar 雰囲気にて 1273K 以上で保持することで複合材料を作製した。

作製後の試料について、切断面を、SEM による微視組織観察、XRD による定性分析を行い、微視組織を観察し、電子顕微鏡観察および X 線回折解析により、AlN の生成量や BN の残留量を評価した。

4. 研究成果

(1) 無加圧浸透の可否の調査

熔融アルミニウムの温度が 1000°C以上であれば、BN を含む粉末相に自発的に浸透し、粉末組成の影響は、あまり受けないことを見いだした。

窒化ホウ素粉末サイズ、窒化ホウ素/チタン混合比、プロセス温度、プロセス時間を変化させて、熔融アルミニウムの [BN+Ti] 混合粉末への浸透の可否を調査した結果、これら、すべてのプロセス因子を変化させても、熔融アルミニウムは粉末層に浸透したので、非常に毛管力の強く働く系であることが明らかになった。

(2) セラミック化反応の最適プロセスパラメーターの検討

加熱保持温度、保持時間、粉末混合組成などのプロセスパラメーターを変化させて、セラミック化反応の進行状況を検討し、短時間での AlN 合成を可能にするには 1400°C以上での加熱保持が必要であった。

(3) セラミック化反応後の試料の複合組織制御因子の解明

粉末相中の BN と Ti の比率を変化させることにより、複合組織が大きく変化することを見いだした。各プロセス条件 (窒化ホウ素粉末サイズ、窒素供給源としての窒化チタンの使用) で作製した試料の組織観察により、セラミックの生成形態を調査した。原料粉末として用いる窒化ホウ素を細粒化することにより、AlN 生成に要する時間が短縮されることが明らかになった。

アルミニウムインゴットを用いた無加圧浸透法の場合、BN/Ti モル=2.0 の条件では、1200℃保持では BN 粒子は分解されずに残留したが、1400℃保持では、BN 粒子は分解され、AlN 中に TiB₂ が分散した (図 2)。BN/Ti モル比=3.0, 4.0 の条件では、1200℃, 1400℃どちらの保持温度でも BN 粒子は分散したが、1673K 保持の方が BN 分散量は少なかった (図 3)。

アルミニウム粉末を用いた方法では、BN/Ti/Al モル混合比が 2/1/1.5 の場合は、アルミニウムの不足により、反応が完全に進行せず、BN 粒子が残留した。2/1/2 あるいは 2/1/3 とすることで、BN 粒子の残留量は減少し、同時に AlN の生成量も増加した (図 4)。

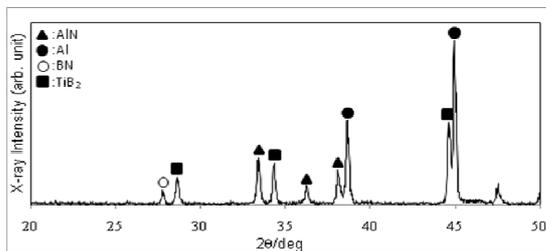


図 2 BN/Ti モル比 2.0、200MPa 圧粉、浸透温度 1400℃で作製した試料の XRD ピーク

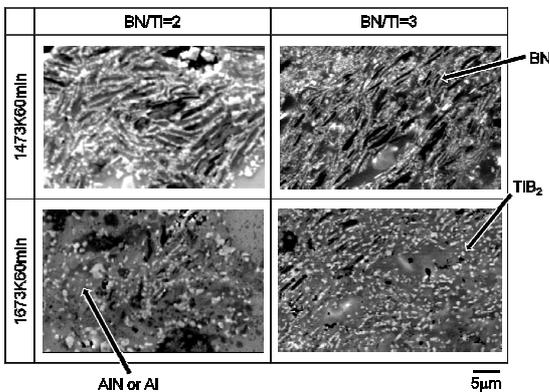


図 3 無加圧浸透後の微視組織

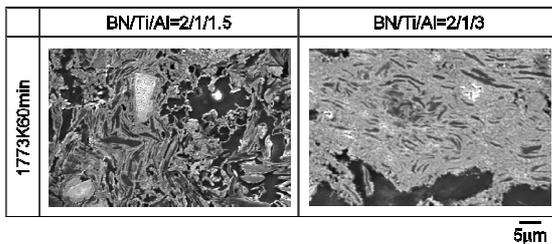


図 4 粉末法による複合材料の微視組織

(4) 残留アルミニウム率の定量的評価

残留アルミニウムは、プロセス条件が適正でないと、浸透した熔融アルミニウムがセラミック化反応後も残留する可能性があるため、残留アルミニウムの量や形態に及ぼす各プロセスパラメータの影響を検討した。混合粉末の成型方法を自然充填、タッピング、圧粉と変化させて、プリフォームの空隙率を調整した。チタンと窒化ホウ素の混合粉末の混合組成により、残留アルミニウム量を 0 にする理論空隙率は異なるが、圧粉圧力やタッピング強度を変化させることにより調整が可能であった。ただし、プリフォーム空隙率が低下すると、ほう素からアルミニウムへの窒素の置換反応に必要な温度および時間は高温・長時間化することが明らかになった。

(5) 残留アルミニウムの低減

浸透後の反応組織に観察されるアルミニウムの量はプリフォームの空隙率の影響を強く受ける。そこで、プリフォーム空隙率を様々に変化させ、プリフォームに浸透するアルミニウム量を調節することにより、浸透・反応後の組織に及ぼす影響を明らかにした。プリフォームの相対密度は化学反応の量論組成となるように調整すると、浸透時のプリフォームの膨張により、空隙率が増加するので残留アルミニウムが観察される。しかしながら、アルミニウム粉末を用いて、化学量論比率で混合した原料を用いることにより、残留アルミニウムの見られない微視組織を得ることができたので、プリフォームの膨張を抑制する手法を検討する必要があることが課題として残された。

(6) 型転写性の評価

浸透法に供した型の内寸と得られた試料の外寸を正確に測定し、比較することにより、型転写性を評価した。その結果、アルミニウムをリッチに含む資料については、アルミナ製の型内形状を非常に精密に転写し、寸法精度も高いことが実証された。しかしながら、アルミニウムが不足する状況になると、プリフォームの膨張が見られ、寸法精度が低下する。また、黒鉛型を利用するような場合には、型が内圧で崩壊することが明らかになり、精密形状を保つことができなかつた。型形状を精密に転写するためには、BN と Ti に対するアルミニウムの比率が非常に重要であることが判明し、その量は、Al/BN 比が、少なくとも 1.0 以上必要であることを明らかにした。

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 S. Aoyama, M. Kobashi, N. Kanetake,
Effect of powder blending ratio on the
microstructure of AlN matrix
composite fabricated by reactive
infiltration Proc., 12th
international conference on aluminum
alloys (ICAA-12), 査読有, 2010, 835 -
839

[学会発表] (計 3 件)

- ① 堺 大記, In situ AlN/TiB₂ 複合材料の
合成過程に及ぼす Ti, TiN の影響、軽金
属学会、2010 年 11 月 13 日、長岡技術科
学大学
- ② 小橋 眞, BN/Al 間反応による AlN 生成
に及ぼすプロセス因子の影響、日本金属
学会、2010 年 3 月 30 日、筑波大学
- ③ 小橋 眞, BN/Al 間反応により製造され
た AlN 複合材料の組織に及ぼす原料粉末
種の影響、日本金属学会、2009 年 3 月
30 日、東京工業大学

[その他]

ホームページ等

http://www.numse.nagoya-u.ac.jp/P6/research/research_of_composite.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小橋 眞 (KOBASHI MAKOTO)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：90225483

(2) 研究分担者

久米裕二 (KUME YUJI)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：30377890
金武直幸 (KANETAKE NAOYUKI)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：00115552

(3) 連携研究者 なし