

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 3月 1日現在

機関番号：16201

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360339

研究課題名（和文） 粒界相による非酸化物セラミックスの電気伝導度制御

研究課題名（英文） Electrical Resistivity Control of Non-oxide Ceramics by Grain Boundary Phases

研究代表者

楠瀬 尚史 (TAKAFUMI KUSUNOSE)

香川大学・工学部・准教授

研究者番号：60314423

研究成果の概要（和文）：

窒化アルミニウム (AlN) は本質的に絶縁体であるが、導電性を有する AlN が半導体製造装置分野で望まれている。本申請者らは AlN 焼結体の粒界相として半導体である希土類酸炭化物を析出させることによって、わずか2体積%以下の粒界相で AlN の高熱伝導性を損なうことなく、電気伝導性の付与に成功している。しかしながら、導電性 AlN の作製には高い焼結温度を必要とするため、粒成長が起こり強度が低下するという問題があった。導電性 AlN を低温で作製できる助剤系を検討したところ、 Y_2O_3 - CeO_2 複合助剤を用いることにより、粒成長を抑制し、高強度導電性 AlN の作製に成功した。また、AlN 同様に酸化物助剤を加えて焼結体を作製することのできる SiC においても、焼結体中に粒界相が残存するため、これを利用して電気伝導の制御を行った。炭化ケイ素 (SiC) は $10^3 \sim 10^5 \Omega \text{ cm}$ 程度の半導体であるが、 Al_2O_3 - Y_2O_3 系助剤を添加し絶縁体粒界相を二面粒界にまで形成することによって、 $10^{12} \Omega \text{ cm}$ の高抵抗 SiC の作製に成功した。

研究成果の概要（英文）：

Although AlN ceramics is intrinsically an insulator, the electrically conductive AlN ceramics has been expected as machine parts in semiconductor manufacturing equipments. Our research group has reported it is possible to render AlN ceramics electrically conductive without losing their intrinsic high thermal conductivity by precipitating a rare-earth oxycarbide grain boundary phase of below 2 vol.%. However, the fracture strength of conductive AlN remarkably decreased because of grain growth of AlN by high temperature heat treatment for production of rare-earth oxycarbide grain boundary phase. In order to inhibit considerable grain growth by decreasing sintering temperature, the compositions of sintering additives were discussed. The improvement of fracture strength of electrically conductive AlN was attained by addition of Y_2O_3 - CeO_2 composite additive, which is possible to inhibit grain growth of AlN by densification at lower sintering temperature. Additionally, the control of electrical conductivity of SiC as well as AlN was studied by formation of insulating grain boundary phase. The resistivity of SiC was successfully enhanced to 10^{12} from $10^3 \Omega \text{ cm}$ by precipitating insulating grain boundary phase at two facial boundaries

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	10,600,000	3,180,000	13,780,000
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：構造・機能材料

キーワード：高温材料、電気伝導、熱伝導

1. 研究開始当初の背景

AlN セラミックスは高熱伝導性と電気絶縁性を有し、既に高放熱材料として実用化が進んでいる。さらに近年では、AlN が高熱伝導性に加え、優れた耐プラズマ性を持つことから、半導体製造装置用材料への応用が期待されている。しかしながら、AlN は絶縁体 (10^{14}Scm^{-1} 以下) であるため静電気を蓄積しやすく、その放電によって半導体を損傷してしまうことが問題になっている。そこで、絶縁体である AlN に電気伝導性を付与する研究に注目があつまっている。単に静電気の帯電を防止するだけなら 10^6Scm^{-1} 以上の伝導度で十分であるが、 $10^{11}\sim 10^7\text{Scm}^{-1}$ の間でコントロールできると静電チャックとして、また 10^3Scm^{-1} 以上の高い伝導度が実現するとハロゲンガスやプラズマなどの腐食性雰囲気中で使用される電極や発熱体として応用が可能である。このように AlN に特有の高熱伝導性・耐プラズマ性を損なうことなく、広い範囲で導電率を制御することは、高放熱基板材料以外にも、AlN セラミックスに新しい用途をもたらすと期待される。

従来、 Si_3N_4 などの絶縁性セラミックスに電気伝導性を付与するために、半導体である SiC や TiN 粒子が第二相として添加されていた。しかしながら、これらの粒子分散型複合材料 (図 1【A】) では電気伝導度を付与するために、約 20~30vol% 以上もの第二相粒子を必要とし、それにより Si_3N_4 の持つ強度や靱性など優れた機械的特性は大きく損なわれた。そこで本申請者らは、導電経路として少量でも焼結体中を三次元的に伝搬している粒界相に注目した。一般的に、難焼結性である AlN の焼結には高熱伝導が達成できる Y_2O_3 が助剤として用いられる。加えた助剤は緻密化後に、絶縁体の $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ 粒界相として三重点や多点粒界に残存する。この粒界相は、ごく微量ながら三次元網目状に焼結体中を連続的に伝搬している (図 1【B】)。そこで、 $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ から合成可能な電気伝導性物質を検討したところ半導性を持つ YO_xC_y に可能性があることを見いだした。 YO_xC_y を合成するために、酸化炭化物化に有効な強い炭素還元雰囲気を得られるカーボン誘導式高周波電気炉を用い、熱処理を行ったところ、 YO_xC_y 粒界相を持つ導電性 AlN の合成に成功した。この導電性 AlN は 10^3Scm^{-1} 近い高い電気伝導度を示し、さら

に焼結体内部まで導電性粒界相が生成しているため、図 2 に示すように放電加工が可能であった^[1]。しかしながら、この導電性 AlN は粒界相を Al-Y-O 系複合酸化物から Re-O-C 系希土類酸炭化物に変化させるために長い焼結時間または高い熱処理温度を必要とするため、粒成長が起こり、電気伝導性は付与されても構造材料として必要な強度が著しく低下するという問題があった。導電性 AlN の粒成長を制御するためにも、より低温で希土類酸炭化物相を形成する助剤組成の検討が必要である。

また、この粒界相による電気伝導度制御は、AlN と同様に共有結合性が強く難焼結性の非酸化物で、焼結助剤を添加した液相焼結によって緻密化するほとんどの材料で応用可能になることが予想される。液相焼結により作製された焼結体には必ず粒界相が残存するため、導電経路としてこれが利用可能である。今のところ、絶縁体である AlN の粒界に導電相を析出させることにより、導電性の付与に成功しているが、粒界相が焼結体中を三次元的に連続して伝搬している性質を利用すると、図 3 の様な二面粒界にまで粒界相が残存した組織を達成することにより、SiC の様な導電性のマトリックスであっても絶縁体粒界相によって絶縁体化が可能になると考えられる。これより、少量の粒界相でもその電気物性および分散状態を制御することによって、

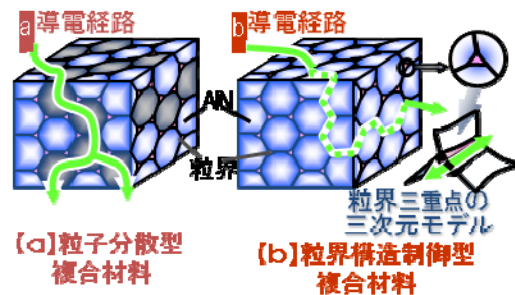


図1. 絶縁体セラミックスの導電化モデル

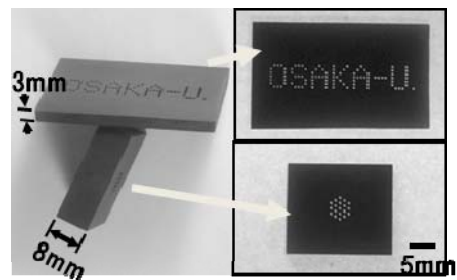


図2. 導電性AlNの放電加工

セラミックスの優れた機械的特性を維持した状態で導電性を広く制御できることが可能になると思われる。この粒界相による電気伝導度の制御法が確立されると、従来構造用のみで使用されていた多くの非酸化セラミックスでも、電子部品としての新たな応用が拡大することが期待される。

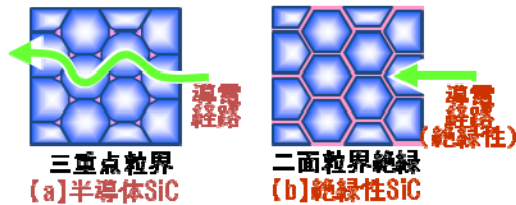


図3.二面粒界絶縁モデル

2. 研究の目的

本研究では、【微細組織制御による導電性 AlN の高強度化】および【絶縁性粒界相による SiC の高抵抗化】について研究を行う。以下にそれぞれの目的を示す。

2-1. 導電性 AlN の作製には粒界相として導電性を有する希土類酸炭化物を析出させるために、高温熱処理または長時間の熱処理が必要であった。それにより、AlN が粒成長して強度が低下するため、半導体製造プロセス用の大型部品として応用が困難であった。導電性 AlN の強度改善のためには、AlN の粒成長が起きない温度で導電相を形成することが必要である。そこで、低温でも希土類酸炭化物導電相が合成可能な Y_2O_3 - CeO_2 系複合助剤を用い微細組織制御を行うことにより、導電性と強度の同時改善について検討する。

2-2. 上記の粒界導電性セラミックスにおける微細組織制御技術を利用し、SiC の電気抵抗制御について検討を行う。SiC は半導体であるが、SiC の焼結助剤として用いられるアルカリ土類酸化物と希土類酸化物から生成する粒界相は絶縁体である。この絶縁体粒界相を用い、多点粒界に導電相がある導電性 AlN とは異なり、二面粒界まで絶縁性粒界相を残存させることによって絶縁体 SiC の作製について実験を行う。

3. 研究の方法

3-1. 【微細組織制御による導電性 AlN の高強度化】先の研究^[1]において AlN に焼結助剤として Y_2O_3 のみを用いた場合に比べ Y_2O_3 - CeO_2 系複合助剤を用いた方が、より低温で希土類酸炭化物導電相が生成し導電性 AlN が作製できることがわかっている。そこで本研究では、助剤として Y_2O_3 - CeO_2 系複合助剤を用い、助剤総量を 5wt.% に固定し、助剤組成を 4wt.% Y_2O_3 +1wt.% CeO_2 、2.5wt.% Y_2O_3 +2.5wt.% CeO_2 、1wt.% Y_2O_3 +

4wt.% CeO_2 に変化させて導電性 AlN の組織の微細化について検討を行った。AlN に焼結助剤として計算量の Y_2O_3 と CeO_2 を加え、アルコール溶媒を用い湿式ボールミル混合を行った。続いて乾燥した混合粉末を 200MPa で CIP 成形し、1600~1800°C で 12 時間窒素雰囲気中常圧焼結を行った。得られた成形体は、Van der Paur 法による電気伝導度、走査型電子顕微鏡 (SEM) による研磨面の組織観察、三点曲げ試験による破壊強度について評価を行った。得られたデータを基に、微細組織制御による導電性 AlN の高強度化について考察を行った。

3-2. 【絶縁性粒界相による SiC の高抵抗化】SiC に助剤として Al_2O_3 - Y_2O_3 系助剤 (モル比 $Al_2O_3 : Y_2O_3 = 3 : 5$) を 5、7.5、10、15vol.% となるように加え、アルコール溶媒を用い湿式ボールミル混合を行った。続いて乾燥した混合粉末を 1700~1950°C で 1 時間アルゴン雰囲気中 1 軸加圧圧力 30MPa でホットプレス焼結 (HP) を行った。得られた成形体は、直流抵抗による電気抵抗、SEM によるエッチングした研磨面の組織観察、三点曲げ試験による破壊強度について評価を行った。得られたデータを基に、粒界相制御による SiC の高抵抗化について考察を行った。

4. 研究成果

4-1. 【微細組織制御による導電性 AlN の高強度化】先の研究において^[1]、AlN に焼結助

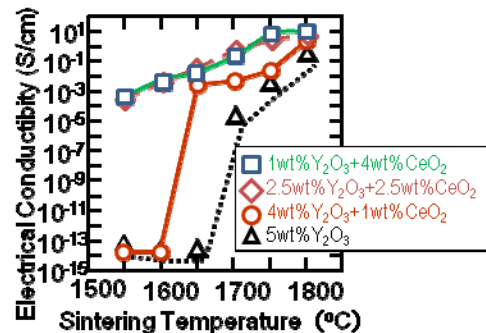


図4. CeO_2 添加量が AlN 焼結体の電気伝導に与える影響

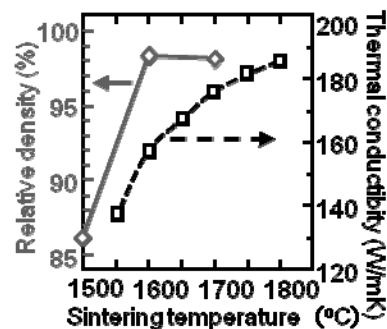


図5. 1wt% Y_2O_3 +4wt% CeO_2 助剤を添加した AlN 焼結体の相対密度と熱伝導度

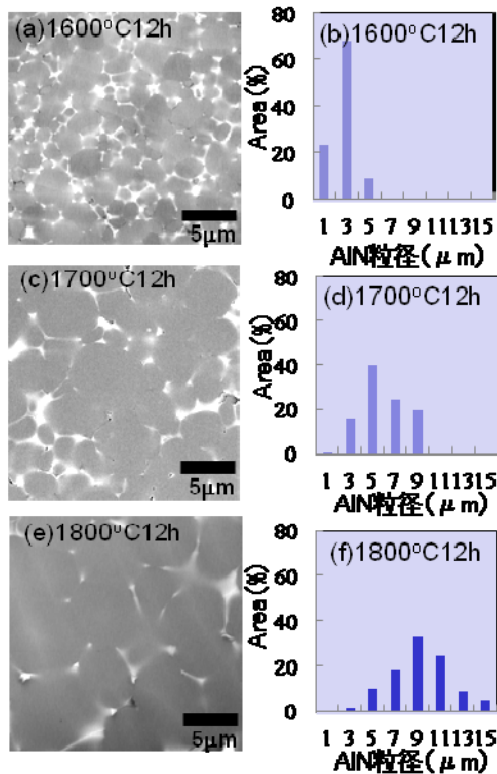


図6. AlNの助剤として1wt%Y₂O₃+4wt%CeO₂を添加して1600、1700、1800°Cで12時間熱処理したサンプルのSEM写真と粒度分布

表1. AlNの助剤として1wt%Y₂O₃+4wt%CeO₂を添加して1600、1700、1800°Cで12時間熱処理したサンプルの物性

焼結温度(°C)	1600	1700	1800
平均粒径(μm)	2.1	4.3	7.6
強度(MPa)	433	335	311
強度(S/cm)	1.2×10 ⁻²	3.7×10 ⁻¹	3.9×10 ⁰

剤として Y₂O₃ のみを添加するよりも、Y₂O₃ に CeO₂ を加えた Y₂O₃-CeO₂ 系複合助剤を用いた方がより低温で希土類酸炭化物粒相が生成し電気伝導性が生じることが確認されている。図4には、AlNに助剤総量を5vol.%に設定し、CeO₂添加比率を0~4wt.%まで変えたY₂O₃-CeO₂系複合助剤の電気伝導度と焼結温度の関係を示す。CeO₂添加量の増加に従って、より低温で導電性AlNが生成していることがわかった。また、より低温で高伝導度が得られた1wt%Y₂O₃+4wt%CeO₂助剤を添加したAlN焼結体の相対密度と熱伝導度を図5に示す。これより、比較的低い1600°Cで高密度な焼結体が生成されており、さらにAlN焼結体としては一般的な150W/mKの熱伝導度を示すことが確認された。これらの結果から、Y₂O₃-CeO₂系複合助剤においてCeO₂組成を増加させることによって、低い焼結温度でも

高い電気伝導度と熱伝導度を有する高密度なAlNの作製に成功することができた。これは、Y₂O₃にCeO₂を添加することによって、AlNの焼結時に生じるAl₂O₃-Y₂O₃系液相(つまりAl₂O₃-Y₂O₃-CeO₂系液相)の生成温度が下がったためと考えられる。

一般的に、脆性材料の破壊強度σ_fは以下のGriffithの式によって表される。

$$\sigma_f = K_{Ic} / \sqrt{\pi a}$$

(但し、K_{Ic}:破壊靱性、a:欠陥寸法の1/2)
先にも述べたが、このY₂O₃-CeO₂系複合助剤を用い低温で焼結することにより、欠陥寸法に比例するAlN結晶粒の粒成長を抑制することが可能となり、高強度化が期待できる。図6には、AlNに1wt%Y₂O₃+4wt%CeO₂助剤を添加し1600~1800°Cで焼結した導電性AlNサンプルの研磨面のSEM観察と粒度分布を表している。また表1には図6と同様のサンプルの平均粒径、三点曲げ強度、電気伝導度をまとめたものを示す。1600°Cの低温で焼結したサンプルは、相対密度98.5%の高い密度を示し、さらに粒成長が起こっていない微細な組織を有するため、基板用AlN焼結体として一般的な400MPa以上の強度を得ることができた。1600°Cでの焼結はAlNにとってかなり低く、AlNの粒成長が活発に起こっていない温度域である。助剤のCeO₂含有量を多くすることで、AlNの粒成長が低い温度域で、粒相を複合酸化物から希土類酸炭化物に変化させることができたため、高熱伝導を維持した状態で電気伝導度と強度の改善が可能になったと考えられる。

4-2. 【絶縁性粒相によるSiCの高抵抗化】

上記の4-1項では絶縁体であるAlNの粒界に導電性物質を析出させて電気伝導性の向上に成功した。このとき図6のSEM写真に見られるように、良く焼結がすすんだ図6(e)では粒相は主に三重点などの多点粒界に集中しているが、図6(a)のように緻密化直後では二面粒界にも粒相は残存している。これより、焼結体中を連続して繋がっている粒相の中でも特に二面粒界にまで絶縁性物質を残存させることにより、導電性セラミックスであっても粒界絶縁により高抵抗化が可能になると予想される。本研究では、通常10³~10⁵Ωcmの電気抵抗を示すSiCを粒界絶縁機構のモデル材として実験を行った。SiCはAlNと同様に難焼結性物質であるため、緻密化のためには焼結助剤を必要とする。焼結助剤は焼結終了後に粒相として残存する。SiCの液相焼結助剤としてはAl₂O₃とY₂O₃の複合助剤が最も使用されている。本実験では、比較的耐熱性が高いと考えられるモル比Al₂O₃:Y₂O₃=3:5

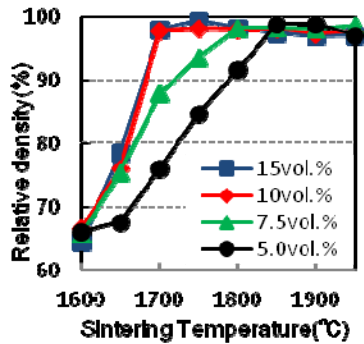


図7. 助剤総量を5～15vol.%まで変化させたときのSiC焼結体の相対密度と焼結温度の関係(助剤組成モル比 $Al_2O_3:Y_2O_3=3:5$)

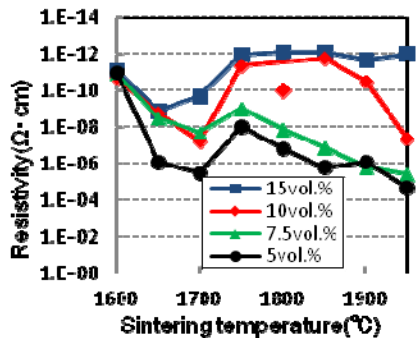


図8. 助剤総量を5～15vol.%まで変化させたときのSiC焼結体の電気抵抗と焼結温度の関係(助剤組成モル比 $Al_2O_3:Y_2O_3=3:5$)

の焼結助剤を助剤総量が5～15vol.%になるように設定した。また、焼結には実用化には不向きであるが、焼結雰囲気の影響を受けにくいHP焼結法を採用した。

図7にSiC焼結体の焼結温度と密度の関係を示す。図7より助剤量が増加すると、焼結温度が低い場合でも高密度な焼結体がえられることが確認できた。5vol.%、7.5vol.%では助剤量が少なくSiC粒子間の液相が少ないため、密度の上昇により高い温度が必要になったと考えられる。

図8にSiC焼結体の焼結温度と電気抵抗の関係を示す。図8より電気抵抗は助剤量の増加とともに上昇することが確認できた。電気抵抗が $10^{10} \Omega \cdot cm$ 以上の値になったサンプルは助剤量が10および15vol.%で焼結温度が1750～1900℃付近であった。助剤量が10および15vol.%のサンプルでは、1700℃で緻密化が完了する。電気抵抗の変化を見ると1600℃焼結から1650℃焼結では抵抗が下がっているが、緻密化温度付近の1700～1750℃焼結において抵抗が上がり始める傾向を示した。また、助剤量の少ない5および7.5vol.%でも抵抗は低い緻密化温度付近で抵抗が上昇する傾向が観察された。恐らく、緻密化温度近辺での高抵抗化は、生成した液相がSiC粒子間に毛細

管現象で引き込まれ、二面粒界を広げたために起こったと考えられる。

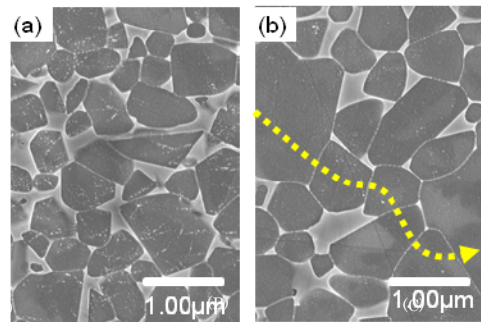


図9. 助剤を10vol.%添加し(a)1850℃および(b)1900℃で焼結したSiC焼結体の微細組織観察

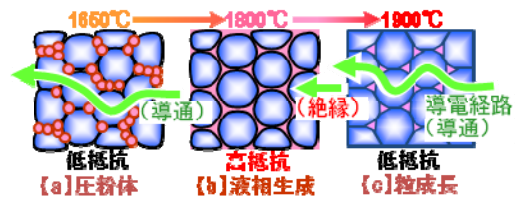


図10. SiCの粒界絶縁機構

図9は、助剤を10vol.%添加して1850℃と1900℃で焼結したサンプルのSEM写真を示す。黒い粒子はSiC粒子で、白い部分が粒界絶縁相を表している。図9(a)の写真ではSiC粒子同士の接触面積が小さく二面粒界に絶縁相が広がっているため導電経路が遮断され電気抵抗が上がったと考えられる。しかしながら、図9(b)の写真ではSiC粒子の粒成長により、粒子同士の接触面積が広くなり、粒子間で導電経路が形成され電気抵抗が下がったと考えられる。図9(b)の黄色の点線は予想される導電パスを示している。

以上の結果から絶縁粒界相によるSiCの高抵抗化機構についてまとめると図10のようになる。まず、図10(a)の液相が生成する前の圧粉体の状態では、外部からの加圧による接触で抵抗が下がり始める。次に、図10(b)のように液相が生成すると毛細管力によって二面粒

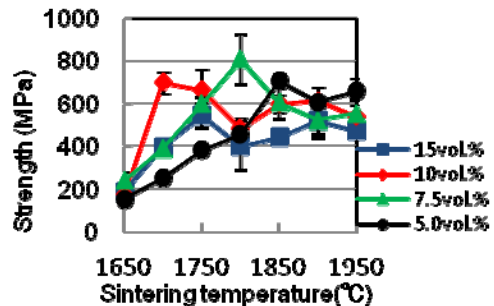


図11. 助剤総量を5～15vol.%まで変化させたときのSiC焼結体の破壊強度と焼結温度の関係

界が広げられて抵抗が上昇する。最後に、粒成長によって粒子同士の接触面積が大きくなり再び抵抗が下がると予想される。これより、高抵抗焼結体を得るためには、図 10(b)の組織ができたときに焼結を中止することによって可能になると思われる。また、図 11 に示すように助剤量 10vol.以上の高抵抗 SiC 焼結体であっても、電気抵抗とは無関係に従来の SiC と同等な強度を持つことが確認された。

4-3. 【まとめ】非酸化物の液相焼結において、助剤組成および焼結条件を制御することによって、非酸化物の優れた機械的特性や熱伝導度を損なうことなく、多点粒界を導電経路とする導電性の付与や、二面粒界を絶縁する高抵抗化が可能になることが分かった。

【参考文献】 [1] T.kusunose, T. Sekino, K. Niihara, Acta Mater., vol.55 (2007) p.6170.

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 5 件)

1. 楠瀬尚史、新原皓一、「 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ ナノ複合材料の高温特性」材料の科学と工学、査読有、49 巻 1 号、2012、8-11.
2. T. Kusunose, T. Sekino, K. Niihara, “Fabrication and Microstructure of Electrically Conductive AlN with High Thermal Conductivity,” Key Engineering Materials, 査読有, vol. 484, 2011, pp. 57-60.
3. T. Kusunose, T. Sekino, Y. Ando, “Homogeneous Dispersion of Gallium Nitride Nanoparticles in Boron Nitride Matrix by Nitridation with Urea,” J. Nanosci. Nanotechnol., 査読有, vol. 10, 2010, pp.4312-4316.
4. I. Yamashita, K. Tsukuma, T. Kusunose, “Translucent $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ composite,” J. Am. Ceram. Soc., 査読有, vol. 92, 2009, pp.2136-2138.
5. T. Kusunose, T. Sekino, “Non-oxide Ceramic Nanocomposites with Multifunctionality,” Key Engineering Materials, 査読有, vol. 403, 2009, pp.45-48.

[学会発表] (計 7 件)

1. 楠瀬尚史「構造用非酸化物セラミックスの物性制御」(招待講演)、バルクセラミックスの信頼性確信に関する研究会第 4 回研究会、2012 年 3 月 19 日、京都大学吉田キャンパス
2. 楠瀬尚史「高放熱材料の設計と開発」(特別講師)、日本セラミックス協会エンジニアリングセラミックス部会、第 44 回エンジニアリングセラミックスセミナー、2012 年 7 月 10 日、東工大蔵前会館
3. 楠瀬尚史、関野徹、新原皓一「希土類酸

炭化物粒界相による高熱伝導性窒化アルミニウムセラミックスの電気伝導度制御」日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム、2011 年 9 月 9 日、北海道大学

4. 楠瀬尚史、関野徹、新原皓一「希土類酸炭化物粒界相を用いた導電性 AlN の作製と微細構造制御」日本セラミックス協会 2011 年年会、2011 年 3 月 18 日、静岡大学浜松キャンパス
5. T. Kusunose, T. Sekino, K. Niihara, “Structural Ceramic Nanocomposites with Multifunctionality,”(招待講演) The 11th International Symposium on Eco-Materials processing and Design (ISEPD2010), Osaka prefecture University, Sakai, Japan, Jan. 9-12(2010).
6. T. Kusunose, T. Sekino, K. Niihara, “Non-Oxide Materials Dispersed Ceramics and Polymer,”(招待講演) The 20th (2010) International Offshore and Polar Engineering Conference (ISOPE2010), Beijing, China, Jun. 20-26, 2010.
7. T. Kusunose, T. Sekino, Y. Ando, “Effect of Carbon Content on Synthesis of SiC/BN Nanocomposite Powders by Carbothermal Reduction-Nitridation of Borosilicate Glass,” The Third International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-3), Jun. 16-18, 2009, Mielparque-Yokohama, Yokohama, Japan

[図書] (計 1 件)

1. (解説) 関野徹、楠瀬尚史、新原皓一「三次元連続ナノ構造設計制御による構造用セラミックスの電気的高次機能化」まてりあ、第 48 巻、2009、pp. 499-507.

[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

<http://www.eng.kagawa-u.ac.jp/~kusuno15/research.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

楠瀬 尚史 (KUSUNOSE TAKAFUMI)
香川大学・工学部材料創造工学科・准教授
研究者番号：60314423

(2) 研究分担者

関野 徹 (SEKINO TOHRU)
東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号：20226658