

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630323

研究課題名(和文)焼結におけるサブミクロン/ナノ領域の3次元気孔構造発展

研究課題名(英文)Evolution of 3-dimensional pore structures in submicron/nano scale during sintering

研究代表者

若井 史博(Wakai, Fumihiro)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・教授

研究者番号：30293062

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：焼結は膨大な粒子の関与する複雑な現象である。本研究では、焼結における複雑なミクロ構造を3次元再構成し、微視的な構造と焼結の動力学との関連を2つの方法を用いて探求した。ひとつは放射光を利用したX線マイクロトモグラフィーであり、ガラス粒子の粘性焼結の解析に応用し、焼結の熱力学的駆動力である焼結応力テンソルの異方性が緻密化とともに変化することを明らかにした。もうひとつは集束イオンビーム加工(FIB)によるFIBナノトモグラフィー法である。これはサブミクロン粒径のAu粒子の焼結の解析に応用した。さらに、焼結における微構造制御の例として窒化ケイ素のナノ粒子の焼結と高温変形について新たな知見を得た。

研究成果の概要(英文)：Sintering is a complicated phenomenon of a huge number of interacting particles. Two methods were used to study the relationship between the complicated microstructure evolution during sintering and its dynamics. One method was the synchrotron X-ray microtomography, which was applied to study the anisotropy in the sintering stress during the viscous sintering of glass particles. The other method was FIB nanotomography which was used to study the sintering of sub micron size Au particles. Furthermore, as an example of microstructure control through sintering, the relation between the sintering of silicon nitride and the high temperature deformation was investigated.

研究分野：無機材料物性

キーワード：焼結 高温変形 微構造解析 気孔 トモグラフィー

1. 研究開始当初の背景

焼結は成形した粉体を加熱して複雑形状部品を製造する技術であり、セラミックスや粉末冶金の分野、さらに、マイクロエレクトロニクス分野でも導電性厚膜パターンの焼結による配線や電極などの形成に用いられている。焼結は膨大な粒子の関与する複雑な現象であるが、従来は、巨視的な相対密度が時間とともに増加する「ち密化」として捉えられてきた。近年では、焼結現象を連続体力学にもとづく高温変形として扱い、ひずみ速度を外部から加えられた機械的応力と緻密化の熱力学的駆動力に対する線形応答として解析するアプローチが発展しつつある。焼結の熱力学的駆動力は焼結応力と呼ばれ、実験的に高温変形試験によって決定することができる。焼結は周囲と相互作用する膨大な数の微粒子の集合体が高温で拡散などにより、その形を変え、その過程において3次元の気孔構造が複雑に変化する。つまり、巨視的な焼結応力の起源はミクロスケール、サブミクロスケール、ナノスケールの気孔構造にある。近年、X線マイクロトモグラフィや集束イオンビーム(FIB)により加工した断面の走査型電子顕微鏡像により複雑な気孔のミクロ構造を3次元再構成することが可能となりつつある。しかしながら、焼結プロセスにおける微構造を3次元マイクロトモグラフィにより解析し、このようなミクロスケールの構造をもとに、巨視的な焼結の駆動力である焼結応力に関連づける研究はなされておらず、未踏の分野であった。

2. 研究の目的

焼結は膨大な粒子の関与する複雑な現象である。本研究では、焼結における複雑なミクロ構造を3次元再構成し、微視的な構造と焼結の動力学との関連を探究することを目的とする。焼結現象を支配する原理・原則をより深いところで捉えることにより、先進的な製造技術の革新につながる基盤を築く。

3. 研究の方法

焼結は大別すると、ガラス/アモルファスの粘性流動を利用する粘性焼結と、金属やセラミックスの結晶粒子の焼結とがある。焼結過程におけるミクロスケールでの粒子間結合の形成や複雑な気孔構造の収縮挙動を3次元的に把握するために2つの方法を用いる。ひとつは放射光を利用したX線マイクロトモグラフィであり、ガラス粒子の粘性焼結の解析に応用した、もうひとつは集束イオンビーム加工(FIB)によって試料を30nmの間隔で順番に削っていき、断面の走査電子顕微鏡画像をもとに材料組織を3次元再構築するFIBナノトモグラフィ法である。これはサブミクロン粒径のAu粒子の焼結の解析に応用した。さらに、焼結における微構造制御の例として窒化ケイ素のナノ粒子の焼結についても検討した。焼結は焼結応力に駆動さ

れた高温変形であるため、外力による高温変形挙動についても調べた。

4. 研究成果

(1) ガラス粒の粘性焼結の放射光X線トモグラフィ

テープ成形したガラス球粒子の粘性焼結における複雑な3次元気孔構造の変化を放射光X線マイクロトモグラフィにより直接観察した。粒径8ミクロンのソーダライムガラス球粒子を分散したスラリーをアルミナ基板上にテープ成形した。初期膜厚は300ミクロン、相対密度は61.5%であった。焼結温度は750で、焼結時間を変えて64%から98%までの相対密度をもつ試料を作成した。放射光X線マイクロトモグラフィはESRFで実施し、一辺0.28ミクロンの立方体をvoxelとして3次元再構成した。ガラスの粘性焼結の巨視的な構成方程式は、流体力学の基本方程式をもとに応力やひずみ速度の体積平均を定義して導出できる。ひとつひとつの閉気孔はそれぞれ異なる局所的焼結応力をもち、表、エネルギーテンソルで表すことができる。巨視的な焼結応力テンソルは局所的焼結応力の体積平均として求めた。薄膜の拘束焼結では、収縮は膜厚方向のみで起こる。膜厚方向の焼結応力成分が最も大きく、かつ面内異方性が観察された。異方性は焼結初期で最大であり、緻密化とともに低下し、最終段階で消失した。この結果より、異方性はテープ成形プロセスにより導入されたと考えられた。ソーダライムガラスの表面エネルギーから焼結応力は0.2~0.15 MPaと推定された。これは焼結鍛造試験により実験的に求められた焼結応力と同程度であった。表面エネルギーテンソルの偏差成分の解析より、テープ成形した薄膜中の面内や厚み方向の異方性を定量的に評価できた。

(2) Au結晶粒子のFIBトモグラフィ

放射光X線トモグラフィの分解能は0.28ミクロンであるため、粒径が1ミクロン以下の粒子の焼結における微構造変化を解析するには限界がある。このため、マイクロエレクトロニクス分野で重要なAu微粒子の焼結の解析に集束イオンビームによる断面加工と断面の走査電子顕微鏡観察を繰り返すことにより、3次元構造を再構成するFIBトモグラフィ法を焼結過程の研究に適用した。試料は粒径0.9ミクロンのAu粒子とし、分解能35nmで気孔構造を観察した。3次元画像より、各焼結温度における焼結体の相対密度、比表面積、曲率分布、表面エネルギーテンソル、焼結応力を解析し、比表面積と相対密度との間に比例関係が成立することを見出した。この比例関係はガラスの粘性焼結においても、また、Au結晶粒子の粒界拡散による焼結においても共通しており、焼結機構の詳細によらない普遍的な関係として成立することを明らかにした。焼結応力は相対密度によらずほぼ一定であったが、曲率法

で求めた焼結応力は相対密度の増加とともに著しく増加した。

(3) ナノ結晶窒化ケイ素の液相焼結による微構造制御と外力による変形

Y₂O₃-Al₂O₃-MgO系(YAM)の粒界ガラス相を含むナノ結晶窒化ケイ素を液相焼結により製造し、高温変形中の微構造とガラスの化学組成の変化を調べた。YAM試料は1650、 5×10^{-4} s⁻¹のひずみ速度で巨大な変形を示すこと、また、変形中にひずみ硬化が現れることを見出した。組織観察より、高温変形とともに粒成長、細長い粒子の配向、粒界ガラス相量の減少が起こること、さらに、焼結助剤のカチオンが結晶粒表面と粒界に偏析し、変形後は偏析量が増加することを明らかにした。

MgOを添加し粒界にSi-Al-Y-O-Nガラス相を含むナノ結晶窒化ケイ素の高温変形を調べた。この材料の利点はガラス相の粘性が低く、Shear thickeningを示さないことである。ち密で粒径56 nmのナノ結晶窒化ケイ素を放電プラズマ焼結法(SPS)により1300、300 MPaの条件で合成することに成功した。 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ s⁻¹のひずみ速度域で大変形を示す高速超塑性を実現し、大変形後もキャビティやき裂などの損傷がないことを見出した。

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6件)

R. Wananuruksawong, Y. Shinoda, T. Akatsu, and F. Wakai, Evolution of microstructure and intergranular glass chemistry in plastically deformed nano crystalline Si₃N₄ ceramics, Journal of the American Ceramic Society, 98, 178-185 (2015). DOI: 10.1111/jace.13259 査読有

R. Wananuruksawong, Y. Shinoda, T. Akatsu, F. Wakai, High-strain rate superplasticity in nano crystalline silicon nitride ceramics, Scripta Materialia, 103, 22-25 (2015). DOI:10.1016/j.scriptamat.2015.02.028 査読有

F. Wakai and O. Guillon, Evaluation of sintering stress from 3-D visualization of microstructure: Case study of glass films sintered by viscous flow and imaged by X-ray microtomography, Acta Materialia, 66, 54-62 (2014). DOI: 10.1016/j.actamat.2013.11.070 査読有

水野潤、佐久間克幸、仁村将次、若井史博、庄子習一、Auを用いた熱圧着マイクロ接合技術、精密工学会、79, 714-718

(2013). DOI: 10.2493/jjspe.79.714 査読有

H. Mimatsu, J. Mizuno, T. Kasahara, M. Saito, H. Nishikawa, S. Shoji, Low-temperature Au; Au Bonding using nanoporous Au/Ag Sheets, Japanese Journal of Applied Physics, 52, 50204 (2013). DOI: 10.7567/JJAP.52.050204 査読有

A. Okada, S. Shoji, M. Nimura, A. Shigetou, K. Sakuma, J. Mizuno, Vacuum ultraviolet irradiation treatment for reducing gold bonding temperature, Materials Transactions, 54, 2139-2143 (2013).

DOI: 10.2320/matertrans.MF201313 査読有

[学会発表](計8件)

R. Wananuruksawong, Y. Shinoda, T. Akatsu, F. Wakai, High-strain rate superplastic deformation of nano crystalline silicon nitride ceramics, 39th international conference and Expo on advanced ceramics and composites, 2015年1月26日、Daytona Beach, Florida, U.S.A.

F. Wakai, Tensor-*virial* equation in sintering of aggregates of particles, 1st International conference on computational methods in manufacturing processes (招待講演)、2014年9月3日、Ecole des Mines, Saint-Etienne, France.

F. Wakai and O. Guillon, Evaluation of sintering stress from 3D visualization of microstructure by synchrotron X-ray microtomography, 4th International Symposium on SiAlON and Non-Oxides (ISSNOX4) (招待講演)、2014年5月26日、長浜ロイヤルホテル(滋賀県、長浜)。

R. Wananuruksawong, Y. Shinoda, T. Akatsu, F. Wakai, Effect of microstructure development and the change in chemistry of glass phase on superplastic flow behavior of Si₃N₄ ceramics, 4th International Symposium on SiAlON and Non-Oxides (ISSNOX4)、2014年5月26日、長浜ロイヤルホテル(滋賀県、長浜)。

F. Wakai and O. Guillon, Evaluation of sintering stress from 3D-visualization of microstructure: Case study of viscous sintering, Sintering 2014 (招待講演) 2014年8月24日、International Congress Center, ドレスデン、ドイツ。若井史博、Olivier Guillon、放射光X線トモグラフィによる焼結の3次元構造可視化と焼結応力評価、日本セラミック

入協会 2014 年年会、2014 年 3 月 18 日、
慶応義塾大学（東京都）

F. Wakai and O. Guillon, Evolution of
microstructure driven by sintering
stress: Case study of glass films
sintered by viscous flow and imaged by
X-ray microtomography, International
Symposium on Ecotopia Science '13,
2013 年 12 月 14 日、名古屋大学（愛知
県、名古屋市）

J. Mizuno, A. Okada, S. Shoji, M.
Nimura, K. Sakuma, A. Shigeto, Study
on surface treatment process using
VUV/O₃ treatment for reduction of
Au-Au bonding temperature,
International microsystems, packaging
assembly and circuits technology
conference IMPACT2014（招待講演）、
2013 年 10 月 24 日、台北、台湾。

()

研究者番号：

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

若井 史博 (WAKAI, Fumihiro)
東京工業大学・応用セラミックス研究所・
教授
研究者番号：30293062

(2) 研究分担者

水野 潤 (Mizuno, Jun)
早稲田大学・附置研究所・教授
研究者番号：60386737

(3) 連携研究者