

「博士学位論文」

金属直接窒化法による難焼結性材料 Si_3N_4 , AlN の作製

—特に、形態制御と生成機構による高品質化—

(Preparation of Highly Sinter-resistant Materials Si_3N_4 and AlN by Direct Metal Nitridation Method

-Especially, High Qualification by Morphology Control and Formation Mechanism-)

2024 年 3 月

山口大学大学院創成科学研究科
物質工学系専攻

中村美幸

目次

1 章 序論	1
1-1 はじめに	
1-2 ファインセラミックスのはじまり	
1-3 本研究の対象分野	
1-4 Si_3N_4 材料	
1-4-1 Si_3N_4 粉末の技術動向	
1-5 AlN 材料	
1-5-1 AlN 粉末の技術動向	
1-5-2 AlN 焼結体の技術動向	
1-5-3 銅回路 AlN 基板の技術動向	
1-5-4 AlN whisker の研究動向	
1-6 研究内容	
1-6-1 Si_3N_4 材料の研究内容	
1-6-2 AlN 材料の研究内容	
1-7 参考文献	
2 章 Si_3N_4 材料	15
2-1 金属 Si 直接窒化法により合成された Si_3N_4 粉末の特性	15
2-1-1 はじめに	
2-1-2 Si_3N_4 の物性	
2-1-3 Si_3N_4 粉末の合成方法	
2-1-4 各合成法により得られた Si_3N_4 粉末の一般的な物性	
2-1-5 金属 Si 直接窒化法により合成された Si_3N_4 粉末の特性	
2-1-6 まとめ	
2-1-7 参考文献	

2-2 工業用金属 Si の高純度化研究	31
2-2-1 はじめに	
2-2-2 実験方法	
2-2-3 結果と考察	
2-2-4 まとめ	
2-2-5 参考文献	
2-3 金属 Si の窒化反応の研究	40
2-3-1 はじめに	
2-3-2 実験方法	
2-3-3 結果と考察	
2-3-4 まとめ	
2-3-5 参考文献	
2-4 Si_3N_4 粉末の高品質化研究 (I)	62
-金属ケイ素直接窒化法による粒子形態制御した窒化ケイ素超微細粉の作製-	
2-4-1 はじめに	
2-4-2 実験方法	
2-4-3 結果と考察	
2-4-4 まとめ	
2-4-5 参考文献	
2-5 Si_3N_4 粉末の高品質化研究 (II)	77
-金属ケイ素直接窒化法で作製した多孔質窒化ケイ素塊への高温熱処理が形態変化と粉体特性に及ぼす影響-	
2-5-1 はじめに	
2-5-2 実験	
2-5-3 結果と考察	
2-5-4 Si-O-N 系の凝縮相の安定関係から推察される Si_3N_4 の形態変化と粉体特性	
2-5-5 まとめ	

2-5-6 参考文献

2-6 レーザー気相法による Si_3N_4 -TiN 系超微粉末の合成研究 91

2-6-1 はじめに

2-6-2 実験方法

2-6-3 結果と考察

2-6-4 まとめ

2-6-5 参考文献

3 章 AlN 材料 105

3-1 AlN 焼結体特性に及ぼす金属 Al 直接窒化法 AlN 粉末特性の影響 105

3-1-1 はじめに

3-1-2 実験方法

3-1-3 結果と考察

3-1-4 まとめ

3-1-5 参考文献

3-2 AlN 白板の高強度化研究 126

3-2-1 はじめに

3-2-2 高強度化への考え方

3-2-3 現行の焼結条件の検証実験

3-2-4 粒界相の生成と析出挙動の実験

3-2-5 $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ の役割検証実験

3-2-6 高強度 AlN 白板の作製実験

3-2-7 まとめ

3-2-8 今後の展開

3-2-9 参考文献

3-3 AlN 白板の高熱伝導化研究 142

3-3-1 はじめに

3-3-2 高熱伝導化への考え方	
3-3-3 $Y_2O_3-Al_2O_3$ 系における AlN 焼結体の高熱伝導化(仮説)	
3-3-4 高熱伝導 AlN 白板の作製実験	
3-3-5 結果と考察	
3-3-6 まとめ	
3-3-7 参考文献	
3-4 銅回路 AlN 基板の高強度化研究	151
3-4-1 はじめに	
3-4-2 実験方法	
3-4-3 結果と考察	
3-4-5 まとめ	
3-4-6 参考文献	
3-5 銅回路 AlN 基板の量産プロセスの開発	162
3-5-1 はじめに	
3-5-2 従来技術	
3-5-3 フルエッチングプロセスの開発	
3-5-4 まとめ	
3-5-6 参考文献	
3-6 高信頼性セラミック基板の開発	171
3-6-1 はじめに	
3-6-2 高熱伝導セラミック基板への要求特性	
3-6-3 銅回路 AlN 基板の製造方法	
3-6-4 銅回路 AlN 基板の課題	
3-6-5 高信頼性セラミック基板の開発	
3-6-6 まとめ	
3-6-7 参考文献	
3-7 Al-N ₂ 系での AlN whisker の合成研究	186
- Al-N ₂ 系での AlN whisker の形態挙動と生成機構-	

3-7-1	はじめに	
3-7-2	実験方法	
3-7-3	結果と考察	
3-7-4	AlN whisker の形態変化の原因	
3-7-5	まとめ	
3-7-5	参考文献	
4	章 総括	197
4-1	Si ₃ N ₄ 材料	197
4-1-1	金属 Si 直接窒化法により合成された Si ₃ N ₄ 粉末の特性	
4-1-2	工業用金属 Si の高純度化研究	
4-1-3	金属 Si の窒化反応の研究	
4-1-4	Si ₃ N ₄ 粉末の高品質化研究 (I)	
	–金属ケイ素直接窒化法による粒子形態制御した窒化ケイ素超微細粉の作製–	
4-1-5	Si ₃ N ₄ 粉末の高品質化研究 (II)	
	–金属ケイ素直接窒化法で作製した多孔質窒化ケイ素塊への高温熱処理が形態変化と粉体特性に及ぼす影響–	
4-1-6	レーザー気相法による Si ₃ N ₄ -TiN 系超微粉末の合成研究	
4-2	AlN 材料	202
4-2-1	AlN 焼結体特性に及ぼす金属 Al 直接窒化法 AlN 粉末の特性研究	
4-2-2	AlN 白板の高強度化研究	
4-2-3	AlN 白板の高熱伝導化研究	
4-2-4	銅回路 AlN 基板の高強度化研究	
4-2-5	銅回路 AlN 基板の量産化プロセスの開発	
4-2-6	Al-N ₂ 系の AlN whisker の合成研究	
	– Al-N ₂ 系での AlN whisker の形態挙動と生成機構–	
4-3	今後	207
	謝辞	208

1. 序論

1-1 はじめに

私は 1977 年 3 月に山口大学大学院工学研究科資源工学専攻(応用鉱物学研究室)を修了し、電気化学工業(株)(現在のデンカ(株))へ入社し、アルミナ繊維、 Si_3N_4 、 AlN 、 BN 、 B_4C 材料などの研究・製造・事業の業務に約 31 年間従事した。 Si_3N_4 の研究に従事した 1981 年頃は、ファインセラミックスの研究が盛んになったころであり、その年の 10 月には、当時の通産省工業技術院が次世代基盤技術研究開発制度を設置し、国の研究所、大学、民間企業の三位一体で高強度、高耐食性、高精密耐摩耗性などを有する Si_3N_4 、 SiC 材料の研究を開始した時期であった。デンカは金属 Si 直接窒化法とハロゲン化ケイ素法による Si_3N_4 材料の原料合成研究に参画した。この間、私は産業総合研究所、名古屋工業試験所、大学などに出向き、多くの識者と出会い、研究の考え方、進め方などを学んだ。

デンカは、将来、ファインセラミックスの時代が到来することを予見し、委託研究終了後も委託研究で成し遂げた知見をベースに、①金属 Si 直接窒化法による Si_3N_4 粉末の高品質化研究、更には金属 Si 直接窒化法の横展開として、②Al、Ti、Zr、Cr、V などのその他窒化物の研究を推進した。特に、 AlN 材料については AlN 粉末の川下分野である AlN 基板、銅回路 AlN 基板の製造研究も行った。

本学位論文では、構造材料、電子材料セラミックスを代表する難焼結材料である Si_3N_4 と AlN 材料の研究を取り上げた。 Si_3N_4 材料では、金属 Si 直接窒化法はコスト的には有利と言われていたが、大きな発熱を伴う固気反応であることより粉砕を余儀なくされ相制御、純度、粒度調整などの点で気相法のハロゲン化ケイ素法に劣っていたため、 Si_3N_4 粉末原料の高品質化が求められた。 AlN 材料では銅回路 AlN 基板が広く使用されるにつれて、高い信頼性が求められた。一方、樹脂系放熱材に於いても高熱伝導性 AlN 粉末の要求が強くなったが、 AlN 粉末の加水分解性の問題から将来を見据えた AlN whisker が求められ始めた。以上のように Si_3N_4 、 AlN 材料には多くの課題が残されている。

1-2 ファインセラミックスのはじまり

宇宙開発分野、身近なところでは自動車のターボエンジンなどの分野に於いて、 1000°C 以上の高温に耐える材料が求められ、現行の金属材料では使用限界を超え

ていることより、軽くて高温でも大きな強度を有するファインセラミックス材料の研究が始まった。ファインセラミックスは従来の焼き物とは異なり、高度に精選された原料を用い、精密に制御された化学成分・組成を有し、制御された製造技術により製造され、微構造まで制御されているセラミックスと言われている。ファインセラミックスのはじまりは1978年、国が指導した発電効率の向上、NO_x低減を目的にしたセラミックガスタービンの開発プロジェクト(ムーンライト計画)であった。その後、国のプロジェクトの名称は変わるが、ファインセラミックスの研究は継続された¹⁾。

一般に、セラミックスは金属材料のように塑性変形で応力を分散させないので、外力を加えれば、変形することなく壊れる特徴を有している。これが金属材料と異なる性質である。更に、セラミックスの表面、内部に欠陥があれば、その欠陥に応力が集中し、き裂の急速な伸長により即座に破壊が生じる。しかし、上述したように精選された技術が確立できれば、高温での高強度の性質を引き出すことができると考えられていた。このようなことから、多くのセラミックスの中から、まずは共有結合性の大きい Si₃N₄ と SiC が最初に注目され、ファインセラミックス研究の先駆けとなる材料になった。その後、光学的・熱的機能セラミックスの研究も盛んに行われるようになった。表 1-1 にファインセラミックスの大まかな分類を示す²⁾。

技術の発展が著しい中国のファインセラミックスは、既に、各省の多くの大学で酸化物を中心に窒化物、炭化物などの研究が盛んに行われている³⁾。

1-3 研究の対象分野

本学位論文の大まかな対象分野を表 1-2 に示す(○印)。難焼結材料である Si₃N₄ の目指す主たる研究は、委託研究で得られた基礎技術を発展させて金属 Si 直接窒化法による低温焼結、高温高強度を実現する高品質な Si₃N₄ 粉末の作製研究である。難焼結材料である AlN 研究は、金属 Al 直接窒化法の AlN 粉末から AlN 基板、銅回路 AlN 基板までの一貫生産に係る要素技術の確立と将来の高熱伝導化並びに高信頼性のため、AlN 粉末より高熱伝導が期待され且つ AlN 焼結体のマイクロ組織制御が可能な AlN whisker の作製研究である。

1-4 Si₃N₄ 材料

1-4-1 Si₃N₄ 粉末合成の技術動向

Si₃N₄ 粉は1960年代から、石灰窒素、フェロシリコン、窒化ケイ素鉄などの高温技

Table 1-1 Application, function and material relations table of main fine ceramics.

Application	Function	Material
Engine peripheral part	Electronic functions	Oxide : Al_2O_3 , SiO_2 , etc.
Insulation	Mechanical functions	Carbide : SiC , B_4C , etc.
Cutting tool	Optical functions	Nitride : Si_3N_4 , AlN , etc.
Substrate	Thermal functions	Complex: Sialon, etc.

Table 1-2 Target field of this research.

Technology	Material	
1. Manufacturing technology	Si_3N_4	AlN
1-1. Raw material synthesis technology	○	○
1-2. Molding and sintering technology		○
1-3. Processing and joining technology		○
2. Evaluation technology		
3. Applied technology		

○:Target field of this research.

術、窒化技術を有するデンカや金属 Si 粉の製造を手掛けていた日本電工社、小野田セメント社などが金属 Si 直接窒化法による合成研究を始め、1970 年代には商業的規模まで開発が進められていた。特に、デンカは窒化ケイ素鉄(商品名ファイアレン)、 β -窒化ケイ素を不定形耐火物向けに商品化する一方、低純度ではあるが、様々な α 分率、粒度を揃えた金属 Si 直接窒化法による Si_3N_4 粉末を取り揃え、強度、靱性、耐摩耗性、耐ヒートショックなどの機能が要求される部品分野に 21 世紀を拓くファインセラミックス用原料として販売活動を始めていた。

その後、1985 年頃より宇部興産社、東洋曹達工業社などが SiCl_4 、 NH_3 を原料としたハロゲン化ケイ素法による Si_3N_4 粉末の合成研究を開始した。この合成法は原料 SiCl_4 が高純度であるため、金属不純物が非常に少ないことが特徴である。また、 Si_3N_4 粉末の粒度は金属 Si 直接窒化法のように break down されたものではなく、気相反応または非晶質の母相を結晶化した build up された粉末であるので、粒度調整ができる特徴を有していた。更に、最終段階の Si_3N_4 の結晶化の化学反応が吸熱であるため、 Si_3N_4 焼結体の高強度に繋がる α 相 (α - Si_3N_4) が容易に合成されるという大きな特徴も兼ね備えていた^{4),5)}。

一方、金属 Si 直接窒化法により合成された Si_3N_4 粉末は原料金属 Si に工業用金属 Si を用いるため、自ずと金属不純物を多く含有する。また、粉砕を伴うため、粗大粒子、凝集粒子などが残り易く、焼結体に欠陥が生じる可能性があった。更に、Si と N_2 の窒化反応は大きな発熱反応を伴うため、焼結原料として好適である α 相 (Si_3N_4 の低温型)を得るためには精密な窒化制御が要求された。上述してきたように精選されたファインセラミックスの原料の純度、相制御、粒度、粒子形状など観点からハロゲン化ケイ素法が金属 Si 直接窒化法より有利であることが推察される。しかし、経済性の観点からでは、大量生産が容易であることより金属 Si 直接窒化法がハロゲン化ケイ素法より有利と考えられていた。現在は、用途別に原料が使い分けられているようである⁶⁾。ここ最近、多結晶 Si インゴットの屑を出発原料とした金属 Si 直接窒化法による高純度 Si_3N_4 粉末が商業化され始めており、金属 Si 直接窒化法の Si_3N_4 粉末が見直されるかもしれない。表 1-3 に両合成法の代表的な Si_3N_4 粉末の特性を示す⁷⁾⁻¹⁰⁾。

Si_3N_4 粉末の主な市場は産業機械部品、自動車エンジン部品、ガスタービン部品などであるが、最近では α 相が関係しない多結晶シリコン製造の離型剤の分野も大きな市場となりつつある。

Table 1-3 Properties of typical Si₃N₄ powders.

Property	Silicon metal nitidation method		Silicon chloride and ammonia method
	(Industrial Si)	(Single crystal scrap Si)	
Specific surface area / m ² ·g ⁻¹	11	3.5~4.5	9~13
Mean particle diameter / μm	0.7	1.0~1.5	0.6
α-phase content / %	91	<10	>95
Total oxygen / mass%	0.8	<1.0	<2.0
Total carbon / mass%	0.1	<1.0	<100 mass ppm
Metallic impurities / mass ppm	Fe	160	<50
	Al	900	<50
	Ca	1000	-

1-5 AlN 材料

1-5-1 AlN 粉末合成の技術動向

AlN 粉末の合成も Si_3N_4 粉末と同様に break down で粒度を調整する金属 Al 直接窒化法と build up で粒度を調整する Al_2O_3 還元法がある。AlN 粉末に要求される特性は AlN 焼結体の高熱伝導性であり、AlN 粉末中の酸素量と金属不純物量が熱伝導に影響を与えることが知られている^{11),12)}。AlN 粉末は空気中の水分と反応し、 NH_3 と $\text{Al}(\text{OH})_3$ を生成するので、AlN 焼結体の作製においては、AlN 粉末の保管、原料混合、成型、脱脂、焼結工程での酸化に対し十分な注意を払う必要がある。その酸化は AlN 粉末表面の活性度、つまり、AlN 表面の原子の乱れが影響していると考えられ、 Al_2O_3 還元法により得られた AlN 粉末の方が粉砕を伴う金属 Al 直接窒化法で合成された AlN 粉末より酸化され難い。更に、AlN は加水分解するので、金属 Al 直接窒化法により得られた AlN 粉末の酸処理による高純度化は難しい。

以上のように高熱伝導の AlN 焼結体を得るには、高純度で粒度を build up 的な調整が可能な Al_2O_3 還元法が優れている。但し、経済的には Si_3N_4 同様に大量生産が可能な金属 Al 直接窒化法が有利であることから、焼結体メーカーは川下メーカーから要求される熱伝導率により、使用する AlN 粉末を使い分けているようである。両合成法から得られた代表的な AlN 粉末の特性を表 1-4 (本学位論文の表 3-1-2 の B-2) に示す¹³⁾。

また、ここ最近、電子機器の放熱フィルター分野に於いて、更なる高熱伝導化の要望に伴い、 $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{AlN}$ 粉末へ流れが加速し、耐加水分解性の AlN 粉末の研究や AlN whisker の合成研究が盛んに行われ始めている^{14),15)}。

1-5-2 AlN 焼結体の技術動向

AlN 焼結体の製造プロセスには HP、常圧焼結があるが、大電力モジュールなどに使用されている基板製造に於いては、量産化が可能な常圧焼結が主流である。常圧焼結には焼結助剤が重要であるが、AlN 焼結体の焼結助剤には、開発当時から CaO 、 Y_2O_3 が使用されている。現在では Y_2O_3 が一般的な焼結助剤となっている^{11),12)}。

AlN 材料に求められる主な特性は熱伝導率と強度特性であるが、その特性値は Y_2O_3 の添加量を含めた焼結条件より、AlN 粉末の合成法が大きく影響を与えている。その 1 例として表 1-5 (本学位論文の表 3-3-1) に示すが、金属 Al 直接窒化法と Al_2O_3

Table 1-4 Properties of typical AlN powders.

Property	Aluminum metal nitridation method	Alumina reduction method
Specific surface area / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	—	3.4
Mean particle diameter / μm	1.8	1.0
Total oxygen / mass%	1.0	0.8
Total carbon / mass%	—	200
Metallic impurities / mass ppm	Fe	6
	Si	10
	Ca	10

Table 1-5 Properties of AlN bodies sintered by Y_2O_3 4 mass% addition as a sintering aid.

Synthetic process of AlN powder	Bending strength / Mpa	Thermal conductivity / $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Alumina reduction method	441	180
Aluminum metal nitridation method	294	130

還元法の AlN 粉末に Y₂O₃ 焼結助剤を添加した系では、熱伝導率、強度とも Al₂O₃ 還元窒化法の AlN 粉末の方が優っている。この原因については Y₂O₃ による酸素トラッピングに帰する AlN 内の固溶酸素で議論されているが、実際の量産レベルでの原料混合、成型、脱脂、焼結工程における AlN 粉末の酸化、粒界相の生成、粒界相の析出挙動などとの関連性についてはほとんど触れられていない。

1-5-3 銅回路 AlN 基板の接合・信頼性の技術動向

大電力モジュールにはパワー半導体を使用されるが、電力・周波数の変換の際、大きな発熱を伴う。従来、大電力モジュールの放熱には、銅回路 Al₂O₃ 基板が使用されてきたが、半導体素子からの放熱が大になるにつれ AlN 材料が注目されるようになった。

銅回路 Al₂O₃ 基板に於ける接合には、Al₂O₃ 焼結体に Cu 板を直接接合させる DBC 法 (Direct Bonding Copper) と活性金属法 (Active Metal Brazing) による銅回路 Al₂O₃ 基板が採用されている¹⁶⁾。その技術の流れを汲んで銅回路 AlN 基板でも DBC 法と活性金属法が採用されたが、接合時に生じる残留応力の問題 (接合温度) から、低温度で接合が可能な活性金属法が主流になっている。この活性金属法のプロセスを図 1-1 に示すが、接合工程において回路パターンと同じ形状の銅板と活性金属の印刷が必要となり、積層時に位置ズレが発生し、歩留まりの点で大きな課題が残されていた。

現在も信頼性向上を目的に低温接合、エッチングファクターによる回路基板の端部の形状制御による応力緩和、熱応力を塑性変形で緩和する Al 回路基板と AlN より高強度である Si₃N₄ を用いた銅回路 Si₃N₄ 基板などが開発されている¹⁷⁾。更に、AlN whisker を用いた組織制御による信頼性向上の研究²¹⁾も始まっている。

1-5-4 AlN whisker 合成の研究動向

小型の電子機器の高密度化に伴い、樹脂系放熱部材の分野では高熱伝導フィラーである SiO₂, Al₂O₃ 粉末より高熱伝導である AlN, BN 粉末のフィラー研究^{18),19)}も始まっている。特に、AlN 粉末は空気中の H₂O と反応し、NH₃ が発生することより、高熱伝導性フィラーとしての使用が制限されていたが、本格的な実用化に向けて耐加水分解性の高い AlN 粉末の開発²⁰⁾と共に AlN whisker の合成研究²¹⁾も盛んに行われ始めている。

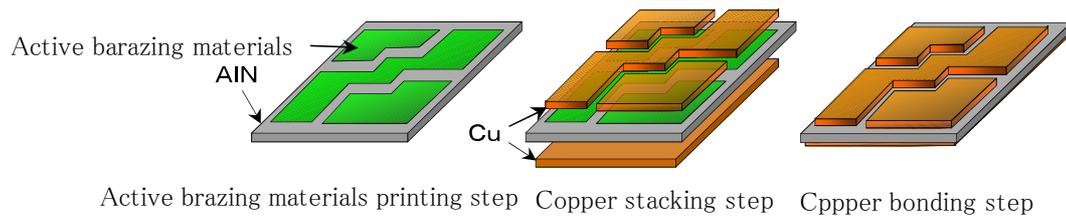


Fig. 1-1 Illustration of preformed copper pattern method.

1-6 研究内容

Si₃N₄ 材料については、金属 Si 直接窒化法で得られた Si₃N₄ 粉末は金属不純物が多い、高 α 分率化が難しい、酸素量が多い、粗大粒子の残存、粒度調整が難しいなどの課題を抱えている。特に、金属 Si 直接窒化法は粉砕を伴うので、酸素量、粗大粒子、粒度調整は本質的な課題と考えている。金属 Si 直接窒化法は固気反応であるが、Si-O-N 系の Si 含有気相種の平衡分圧、熱力学的知見をベースに SiO(G), Si(G) を活用した気相反応で Si₃N₄ の形態を変化させることによる Si₃N₄ 粉末の高品質化、特に、低温焼結、高温高強度対応の Si₃N₄ 粉末の作製を検討した。また、セラミックスの欠点である靱性向上のため、粒子分散による靱性向上を目的にレーザー気相法による超微粉末の TiN 粉末、Si₃N₄-TiN 複合粉末の合成・焼結評価も検討した。

AlN 材料については、金属 Al 直接窒化法による AlN 粉末を原料に焼結、接合、回路化までの一貫生産プロセスを検討した。その際、AlN 焼結体特性に及ぼす金属 Al 直接窒化法と Al₂O₃ 還元法の AlN 粉末の特性の違い、接合後の銅回路 AlN 基板の強度劣化、銅回路 AlN 基板の量産化などの課題も合わせて検討した。更に、パワーモジュールの普及に伴い、過酷な環境下での高信頼性に向けたセラミック材料、回路材の検討が始まり、銅回路 Si₃N₄ 基板、Al 回路 AlN 基板などを特徴付けた。

最近、高信頼性を求めて AlN 焼結体のマイクロ組織制御、樹脂系放熱部材などに添加する高熱伝導の AlN whisker の合成研究が始まったことを受けて、最も基礎となる Al-N₂ 系での AlN whisker の生成機構、形態制御並びに高アスペクト比の AlN whisker の作製条件も検討した。

具体的な研究の検討内容は以下の通りである。

1-6-1 Si₃N₄ 材料の研究内容

(1) 金属 Si 直接窒化法により合成された Si₃N₄ 粉末の特性

金属 Si 直接窒化法、シリカ還元法、ハロゲン化ケイ素法から得られた Si₃N₄ 粉末の特徴付けを行いながら、特に、金属 Si 直接窒化法から得られた Si₃N₄ 粉末の焼結体特性に影響を及ぼす問題点を抽出した。

(2) 工業用金属 Si の高純度化研究

金属 Si 直接窒化法の問題点の一つである高純度化については出発原料の金属

Si の純度が大きく影響するので、工業用金属 Si の高純度化を検討した。

(3) 金属 Si の窒化反応の研究

金属 Si 直接窒化法による窒化反応は大きな発熱を伴うため、高 α 分率の Si_3N_4 粉末を得ることが難しい。一般的には Fe などの触媒を添加し、高 α 分率化を達成している。デンカでは、工業用金属 Si に CaF_2 の触媒を添加し、高 α 分率化を達成していたので、その窒化反応を表式化し、その知見をベースに触媒なしで高純度金属 Si の高 α 分率化を検討した。

(4) Si_3N_4 粉末の高品質化研究 (I)

-金属ケイ素直接窒化法による粒子形態制御した窒化ケイ素超微細粉の作製-

金属 Si 直接窒化法で合成された Si_3N_4 は固気反応であるため、窒化後に Si_3N_4 塊を粉砕しなければならず、その際、粒子表面の原子が乱れ、焼結体特性に少なからず影響を及ぼしていた。また、ファインセラミックス原料としてはいろいろなニーズに答える必要があり、 Si_3N_4 粉末の特性を精密に管理できる技術が必要である。本章では、高純度金属 Si を出発原料とし、Si-O-N 系の Si 含有気相種の平衡分圧、熱力学的に基づく気相反応を加えた新しい金属 Si 直接窒化法による Si_3N_4 粉末の超微粉化、粒状化、低酸素化を検討した。

(5) Si_3N_4 粉末の高品質化研究 (II)

-金属ケイ素直接窒化法で作製した多孔質窒化ケイ素塊への高温熱処理が形態変化と粉体特性に及ぼす影響-

前述した金属 Si 直接窒化法による Si_3N_4 粉末の高品質化研究より、break down を経る金属 Si 直接窒化法であっても、Si-O-N 系の Si 含有気相種の平衡分圧と熱力学に基づけば気相反応を取り込むことが可能となり、 Si_3N_4 粉末の粒度調整、酸素含有量などを制御できることがわかった。その応用として 1450°C で窒化された Si_3N_4 塊を引き続き 1550°C 以上の高温度で熱処理することによる Si-O-N 系の凝縮相の安定関係、熱力学に基づく Si_3N_4 の形態変化による Si_3N_4 粉末の粒状化、低酸素化を検討した。

(6) レーザー気相法による Si_3N_4 -TiN 系超微粉末の合成研究

Si_3N_4 焼結体の研究が進むと、セラミックスの欠点である靱性が浮上してきた。 Si_3N_4 モノリシックでは、信頼性の向上は難しいと考え、レーザー気相法による粒子分散

型の超微粉末の TiN, Si₃N₄-TiN 複合粉末を合成し、粒子分散としての効果を検討した。

1-6-2 AlN 材料の研究内容

(1) AlN 焼結体特性に及ぼす金属 Al 直接窒化法 AlN 粉末特性の影響

金属 Al 直接窒化法による AlN 粉末合成に於いて、粒度、金属不純物、酸素などの異なる AlN 粉末を調整し、特に、AlN 焼結体の熱伝導率に与える影響を検討した。

(2) AlN 白板の高強度化研究

セラミックスの強度は組織に大きく依存し、粒子は小、粒界相は少なく且つ三重点に位置することが理想であることを踏まえ、Y₂O₃-Al₂O₃ 系の各種液相線から析出する粒界相と AlN 白板(所定の形状を持つ AlN の焼結体)の強度の関係を検討した。

(3) AlN 白板の高熱伝導化研究

AlN 焼結体の高熱伝導化は液相から析出する AlN 粒子に固溶する金属不純物、酸素が共に少ないことが理想である。特に、酸素の影響は大きく、一般には焼結助剤 Y₂O₃ より AlN 粒内の酸素をトラップし、高熱伝導化を図っているため、Y₂O₃-Al₂O₃ 系の各種液相線から析出する粒界相と熱伝導率の関係を検討した。

特に、前述した量産レベルでの AlN 白板の高強度化研究で見出した粒界相の生成・析出挙動の結果をベースに金属 Al 直接窒化法と Al₂O₃ 還元法両プロセスの AlN 粉末を用い、AlN 粉末の酸化に影響を及ぼす原料混合、成型、脱脂、焼結条件と熱伝導率の関係を検討した。

(4) 銅回路 AlN 基板の高強度化研究

大電力モジュールは過酷な環境下で使用されている場合もあり、銅回路 AlN 基板の高強度化が要求された。銅回路 AlN 基板の高強度化には、AlN 焼結体の高強度化は勿論であるが、AlN 焼結体と Cu 板の接合時に熱膨張差に起因する残留応力の低減も重要である。本研究では、接合時のロー材の Ag の拡散距離と残留応力の関係を検討した。

(5) 銅回路 AlN 基板の量産プロセスの開発

大電力モジュールに用いられる基板は信頼性が重視され、残留応力が小である

活性金属法により得られた銅回路 AlN 基板が多く採用されたが、銅回路 Al₂O₃ 基板の製造で用いられている活性金属法のパターン搭載法は歩留まりが悪い欠点があった。本章では、活性金属法のロー材で接合した層とその層の溶解性を考慮したエッチング剤を検討し、経済性に富む銅回路 AlN 基板の新しい量産プロセスを検討した。

(6) 高信頼性セラミック基板の開発

近年、新幹線を含めた電車、エレベーターなどの大電力・高効率のインバーターの半導体素子からの熱を放散するため、基板材料、回路金属などが検討され、従来の銅回路 Al₂O₃ 基板に代わり、銅回路 AlN 基板、Al 回路 AlN 基板、銅回路 Si₃N₄ 基板などが使用されるようになった。これら各種基板を同一形状の回路基板で比較検討しながら高信頼性セラミック基板の特徴づけを行った。

(7) Al-N₂系での AlN whisker の合成研究

-Al-N₂系での AlN whisker の形態挙動と生成機構-

最近、樹脂系放熱材の分野に於いて電子機器の高密度化により SiO₂、Al₂O₃ より高熱伝導である AlN フィラーの研究が盛んに行われ始めた。AlN は空気中で加水分解するので、耐加水分解性の高い AlN 粉末、AlN whisker の研究も行われている。Al-N₂系による AlN whisker の研究では Al 粉末に触媒として Fe, Si が添加された研究が多く、純粋な Al-N₂系での AlN whisker の合成研究は少ない。本章では、触媒なしで Al 粉末を常温から 1650°C まで一貫して N₂ を流し、特に、1550°C 以上の高温下における Al 蒸気と N₂ の気相反応により生成する AlN whisker の形態挙動と生成機構を検討した。

1-7 参考文献

- 1) 奥田 博, 精密機械, **48**, 1143-1149 (1982).
- 2) 米屋勝利, *J. Japan Inst. Metals*, **40**, 486-487 (2001).
- 3) “中国ファインセラミックス産業の動向 2019 年 <添付資料>” 一般社団法人日本ファインセラミックス協会, (株)富士経済。
- 4) 島村常夫, 神徳泰彦, 粉体と工業, **21**, 36-46 (1989).
- 5) 荒川敏彦, 大野 潔, 植田邦義, セラミックス, **22**, 34-39(1987).
- 6) 中村美幸, 倉成洋三, 今村保夫, “窒化ケイ素セラミックス” 内田老鶴圃, 27-42

- (1987).
- 7) ラックデザイン(株),
<https://www.ipros.jp/product/detail/2000555362> (2022.01.10).
 - 8) 信濃電気精錬(株), http://www.shinano-sic.co.jp/pdf/SSN_j.pdf (2022.01.10).
 - 9) 宇部興産(株),
<https://www.ube.com/contents/jp/chemical/ceramics/ceramics.html>
(2022.01.10).
 - 10) デンカ(株),
https://www.denka.co.jp/pdf/product/detail/00037/Silicon_Nitride.pdf
(2022.01.10).
 - 11) 岩本雄二, 柗平 啓, 杉浦勇夫, 椿 淳一郎, *J. ceram. Soc. Jpn.*, **100**, 652–656
(1992).
 - 12) 谷口人文, 粉体と工業, **21**, 27–35 (1989).
 - 13) (株)トクヤマ,
https://www.tokuyama.co.jp/.../aln_powder_granules.html (2023.02.02)
 - 14) 松尾産業(株),
<https://www.matsuo-sangyo.co.jp/products/aluminum...> (2023.02.02).
 - 15) (株)U-MAP, <https://umap-corp.com/technology/thermalnite> (2023.02.02)
 - 16) セラミックスアーカイブス, セラミックス, **41**, 1044–1046 (2006).
 - 17) デンカ(株), https://www.denka.co.jp/product/detail_00041/(2022.01.10)
 - 18) Jiajun Wang, Xiao-Su Yi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 3913–3917 (2003).
 - 19) Jung-Pyo Hong, Sung-Woon Yoon, Taeseon Hwang, Joon-Suk Oh, Seung Chul Hong, Youngkwan, Jae-Do Nam, *Thermochimica Acta*, **537**, 70–75 (2012).
 - 20) Y. Morisada, T. Sakurai, Y. Miyamoto, *Int. J. Appl. Ceram.*, **1**, 374–380 (2005).
 - 21) 小林亮太, 高木豪之, 福富友貴, 岩上尚土, 野口陽平, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **53**, 820–823 (2016)

2. Si₃N₄ 材料

2-1 金属 Si 直接窒化法により合成された Si₃N₄ 粉末の特性

2-1-1 はじめに

1970年代から発電効率の向上を目指したガスタービンブレードなどの高温構造材料として、Si₃N₄、SiC などいわゆるファインセラミックスが世間の注目を集め、各方面で積極的な研究が進められてきた。その結果、自動車分野に於いて、Si₃N₄ 製のグロープラグ、ターボチャージャーロータなどが実用化された¹⁾。しかし、これらのセラミックスも基本的には脆性材料であるので、信頼性の向上については、現在も研究は継続されている。

これらセラミックスの製造プロセスは、一般的に、粉末の合成-グリーン成形-焼結-加工の工程から成るが、信頼性を高めていくためには、粉体のキャラクタリゼーション及びこれに適した各工程の精密な制御が必要である。更に、これらのセラミックスの特性を生かす応用・評価技術も開発しなければならない。

本章では、金属 Si 直接窒化法、シリカ還元法、ハロゲン化ケイ素法から得られた Si₃N₄ 粉末の特性を評価すると共に、特に、粉碎を伴う金属 Si 直接窒化法により合成された Si₃N₄ 粉末に潜在している欠点を調べることで、高品質 Si₃N₄ 粉末作製への指標を検討した。

2-1-2 Si₃N₄ の物性

Si₃N₄ は共有結合性の強い人工鉱物で表 2-1-1 に示すように α 型と β 型の 2 種の結晶型がある。前者は低温型、後者は高温型と呼ばれている。Si₃N₄ 成形物の大半は β 型である。成形物用の原料粉末は焼結の際、液相から高温型の β 型の柱状晶が発達し、それが強度を高める理由により、α 型のものが用いられている²⁾。

Si₃N₄ は非酸化物であり、大気中 1100~1200°Cより、酸化が始まり、表面に SiO₂ 膜を形成するが、これにより内部の酸化をある程度防止する³⁾。Si₃N₄ を高温材料として適用する理由として、①高温強度が大、②熱膨張率が小、③耐熱衝撃性に優れている、④高硬度、⑤耐酸化性に優れている、⑥大半の腐食性ガスに浸食されない、⑦Al などの熔融軽金属に濡れにくいなどがある。

Table 2-1-1 Physical properties of Si₃N₄

Crystal system	α : Trigonal	β : Hexagonal
Lattice constant	α : a=7.7520 / $\times 10^{-10}$ m c=5.6198 / $\times 10^{-10}$ m β : a=7.608 / $\times 10^{-10}$ m c=2.911 / $\times 10^{-10}$ m	
True density	α : 3.168 g·cm ⁻³ β : 3.192 g·cm ⁻³	
Color	Grey ~ thin yellow brown	
Sublimation point	1870°C	
Specific heat	0.26 cal·g ⁻¹ ·°C ⁻¹	

2-1-3 Si₃N₄粉末の合成方法^{4),5),6),8)}

表 2-1-2 に代表的な Si₃N₄粉末の工業的製法を示す。

(1) 金属 Si 直接窒化法

工業的に最も普及している Si₃N₄粉末の製法である。図 2-1-1 に製造工程を示す。通常、Si 原料は工業用金属 Si が使用される。金属 Si の窒化反応は大きい発熱反応 (176 kcal・mol⁻¹:1600K) であり、窒化の際の反応熱を如何に制御するかが重要になる。発熱により反応場が高温になると焼結原料として適した α 型が β 型へ転移するので、温度・時間、窒化雰囲気、金属 Si の炉内への充填量などの精密な制御を行う必要がある。

金属 Si の窒化反応は固気反応であるので、金属 Si の表面に生成した Si₃N₄ 膜が N₂ の拡散を阻害する。従って、窒化完了までの時間を短縮するため、原料 Si は塊状ではなく、微粉状態で窒化される。窒化後、粉末同志は焼結している。一般に、Si₃N₄ 塊と呼ばれ、この塊を微粉砕し、焼結原料に供する。

(2) シリカ還元法

高純度シリカと高純度炭素を窒素ガス雰囲気中、1400°C 付近で加熱することにより、Si₃N₄ が得られる。シリカ-炭素-窒素の反応は SiO₂ と C の反応で SiO ガスが生成し、SiO(g)-C-N₂ が気相で反応して生成すると言われている。全反応が吸熱反応であり、制御し易い特徴を持つ。シリカと炭素の理論モル比は 1:2 であるが通常、炭素を過剰に配合し、還元窒化が終了した後、空气中 600°C 以上で加熱して残留する炭素を酸化して CO として除去する。

(3) ハロゲン化ケイ素法

気相法もイミド熱分解法も通常 Si 源としては、四塩化ケイ素 (SiCl₄) のようなハロゲン化ケイ素を、N 源としてはアンモニアを使用する。両者を総称してハロゲン化ケイ素法と呼ぶこともある。

気相反応の場合には、図 2-1-2 に示したように気相の原料ガスを高温で反応させて得られる非晶質 Si₃N₄ を更に、1500~1600°C 非酸化雰囲気下で加熱して結晶化させる。気相反応を行う際、アンモニアを理論比より過剰に配合すると、塩化アンモニウムが副生し、ハロゲン化ケイ素を理論比またはそれ以上に配合すると塩化水素を副生する。

熱分解法は通常、液相の四塩化ケイ素と液相または気相のアンモニアを反応させ中間体として含窒素シリコン化合物 (シリコンジイミド (Si(NH)₂), シリコンテトラアミド

Table 2-1-2 Synthetic method of Si₃N₄ powders.

Synthetic method of Si ₃ N ₄ powder		Reaction
Silicon metal nitridation method		$3\text{Si}+2\text{N}_2=\text{Si}_3\text{N}_4$
Silica reduction method		$3\text{SiO}_2+6\text{C}+2\text{N}_2=\text{Si}_3\text{N}_4+6\text{CO}$
Silicon chloride and ammonia method	Gas	$3\text{SiCl}_4+4\text{NH}_3=\text{Si}_3\text{N}_4(\text{amorphous})+12\text{HCl}$ $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{amorphous})=\text{Si}_3\text{N}_4(\text{crystal})$
	Liquid	$3\text{SiCl}_4+16\text{NH}_3=3\text{Si}(\text{NH})_2+12\text{NH}_4\text{Cl}$ $3\text{Si}(\text{NH})_2=\text{Si}_3\text{N}_4+\text{N}_2+3\text{H}_2$

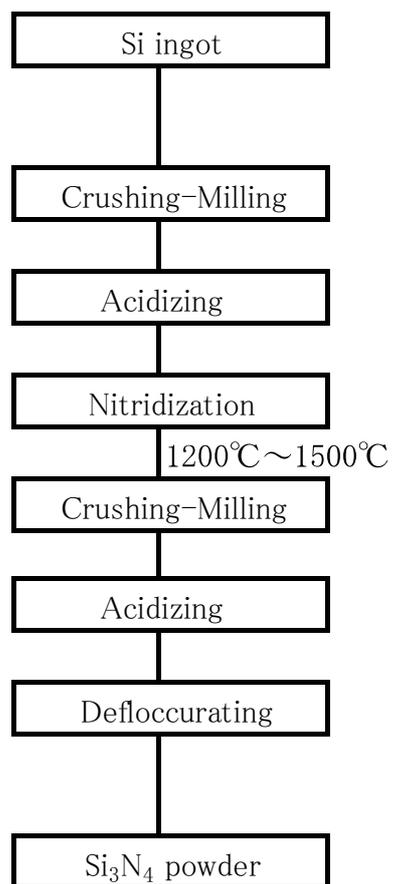


Fig. 2-1-1 Fundamental method of silicon metal nitridation

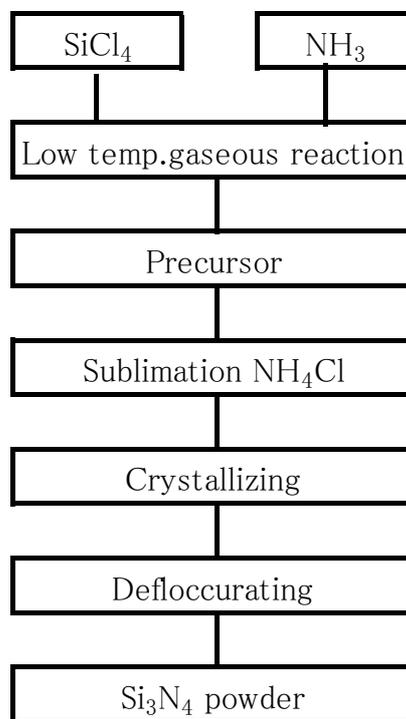


Fig. 2-1-2 Fundamental method of silicon chloride and ammonia reaction (Gaseous phase reaction).

($\text{Si}(\text{NH}_2)_4$)を合成し、これを非酸化性雰囲気下で熱分解することにより Si_3N_4 粉末を得る方法である。四塩化ケイ素、アンモニアを液相で反応させた場合のフローを図 2-1-3 に示す。含窒素シリコン化合物は空気中では一般に酸化されやすく、酸素の少ない Si_3N_4 粉末を得るためには、このイミド化合物の取り扱いには注意する必要がある。気相反応法、イミド熱分解法共に原料 SiCl_4 が高純度化しやすいため、得られる Si_3N_4 粉の純度は高い。

2-1-4 各合成法により得られた Si_3N_4 粉末の一般的な特性^{4),5),6),8)}

各合成法の一般的な Si_3N_4 粉末の粉体特性を表 2-1-3, SEM 写真を図 2-1-4 に示す。粉体の特性は粒度分布, 比表面積, α 分率 (α 型結晶の含有率), 不純物含有量によって特徴づけられる。

金属 Si 直接窒化法による粉末は窒化後, 粉砕されるので, 角ばった不規則な形をしている。また, 原料金属 Si に工業用金属 Si を使用しているため, 金属不純物量は多い。

シリカ還元法による粉末は, 六角柱状の自形晶を持ち, 粒度は揃っている。製造の際, Si_3N_4 粉を結晶成長核として添加している場合もある。

ハロゲン化ケイ素法による粉末は中間体である非晶質 Si_3N_4 や含窒素シリコン化合物の結晶化条件により粒子形態が異なり, 粒状~針状晶まで種々合成できる。また, 粒度調整も可能である。金属不純物量は極めて少ないが, 塩素量が若干残存しているのが特徴である。

2-1-5 金属 Si 直接窒化法により合成された Si_3N_4 粉末の特性^{4),8)}

Si_3N_4 粉体の特性は図 2-1-5 に示すように大別して, (1) 粒子, (2) 化学成分, (3) 結晶性に関するものに分けられる。

以下に, 金属 Si 直接窒化法により得られた Si_3N_4 粉末につき, 上記特性を基に説明する。

(1) 粒子

粒子の状態観察には SEM, TEM, ESCA, 粒度, 比表面積を利用した。

① SEM 利用例

Si_3N_4 粉末の成形性・焼結性に影響を及ぼす粗大粒子(一次粗大粒子、凝集粒子)を図 2-1-6 に示す。尚, 一次粗大粒子, 凝集粒子は沈降分級により採取した。金属

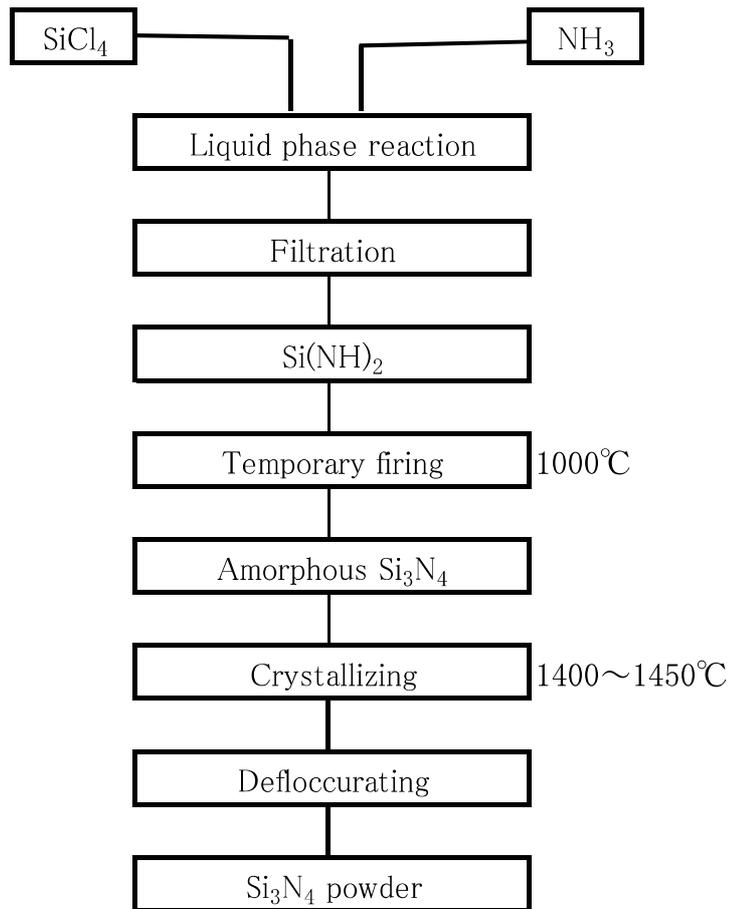
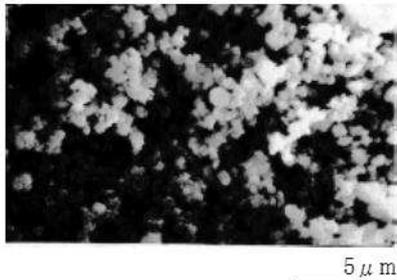


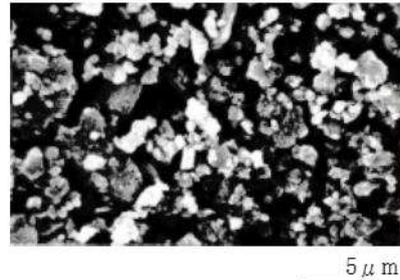
Fig. 2-1-3 Fundamental method of silicon chloride and ammonia reaction (Liquid phase reaction).

Table 2-1-3 Typical properties of Si₃N₄ powders.

	Silica reduction method	Silicon metal nitridation method	Silicon chloride and ammonia method
Specific surface area / m ² ·g ⁻¹	8.7	12.1	10.0
Mean particle diameter / μm	0.90	0.65	0.81
α phase content / mass%	98.5	91.4	97.0
Total oxygen / mass%	2.00	0.89	1.0
Total carbon / mass%	0.90	0.24	0.1
Metallic impurities / mass ppm	Fe	70	280
	Al	2000	1230
	Ca	100	1030



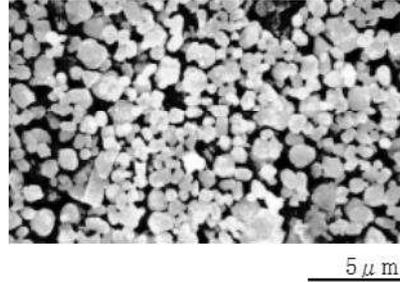
Silica reduction method



Silicon metal nitridation method.



Silicon chloride and ammonia method (needle crystal)



Silicon chloride and ammonia method (granular crystal)

Fig. 2-1-4 SEM images of Si₃N₄ powders synthesized by various method.

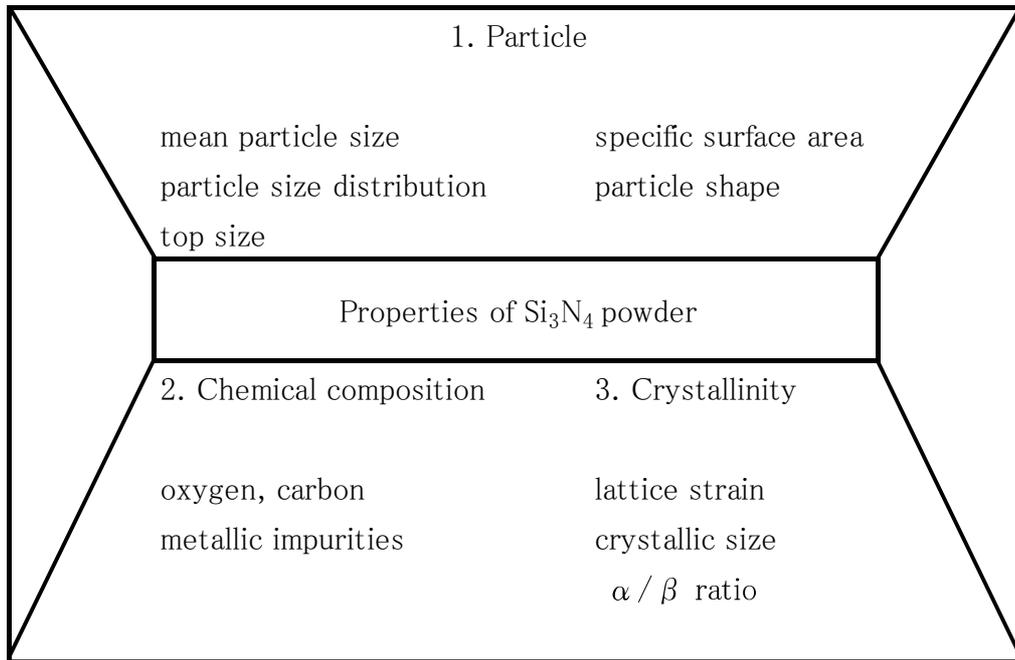


Fig. 2-1-5 Characterization of Si₃N₄ powders.

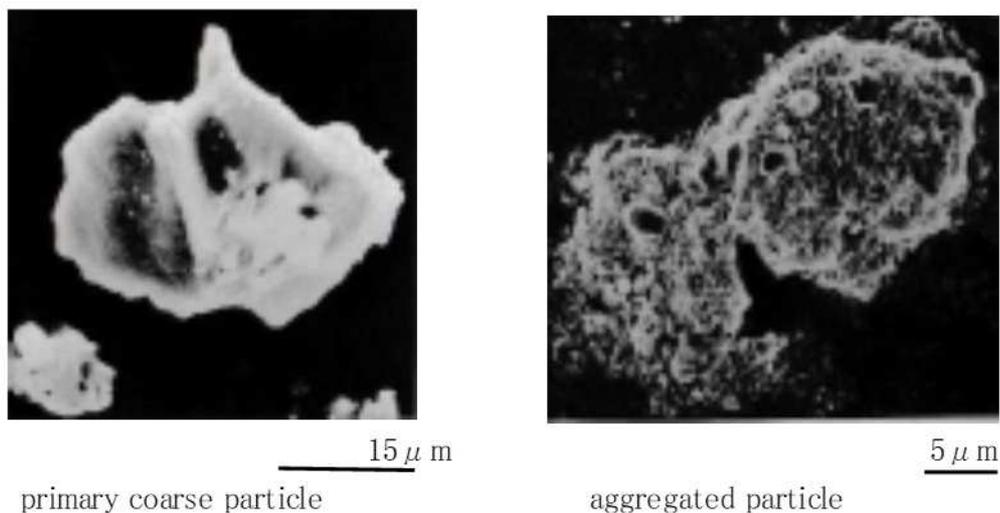


Fig. 2-1-6 SEM images of primary coarse particle and aggregated particle of Si₃N₄ powders synthesized by silicon metal nitridation method.

Si 直接窒化法の場合、粉砕・酸処理・乾燥・解砕の工程を経るため、一次粗大粒子、凝集粒子が残りやすい傾向にある。

② TEM 利用例

Break down (粉砕を伴うプロセスの呼称)に伴う Si_3N_4 粉末の表面は、粉砕の程度、後処理などにより複雑である。1例として、湿式粉砕された Si_3N_4 粉末の後処理方法の違いを図 2-1-7 に示す。つまり、金属 Si 直接窒化法の場合は、酸処理方法により、同一粒径でも比表面積は異なる。これは図 2-1-7 に示す表面の SiO_2 層の厚み及び凹凸に起因しているのではないかと考えている。

③ ESCA 利用例

前記 break down を伴う Si_3N_4 粉の ESCA 分析結果を表 2-1-4 に示す。前述の通り、 Si_3N_4 表面には Si-O 結合 (SiO_2) が多く存在する。しかし、この Si-O 結合は粒子内部に従い減少し、逆に Si-N 結合 (Si_3N_4) が増加していることがわかる。

(2) 化学成分

金属不純物量と焼結体強度については、特に、高温強度に著しく影響を与える。その理由は金属不純物(含粒界相)が粒界に濃縮し、融点の低い複合酸化物などが生じ、強度が低くなると言われている⁵⁾。

(3) 結晶性

Si_3N_4 粉末の結晶性が研究されるようになったが、成形性、焼結性との関係については、まだ十分に解明されていない。以下、 α/β 比、結晶子の大きさ、格子歪について若干の検討を述べる。

① X 線回折利用例

◇ α/β 比

α/β 比と焼結体強度の関係を図 2-1-8 に示すが、 α 相の含有率が高いほど、焼結体強度は高くなる傾向にある。この理由は焼結過程で粒界相に α 型の Si_3N_4 粉末が溶解した後、柱状晶の β 型が析出するが、その際、アスペクト比の高い柱状組織を形成することにより強度が向上すると言われている⁷⁾。

◇ 結晶子の大きさと格子歪

金属 Si 直接窒化法で得られた Si_3N_4 粉末は粉砕・酸処理工程を経ているため、結晶構造の乱れが予想されたので、次式に基づき、結晶子の大きさ、格子歪を算出し、ハロゲン化ケイ素法の粉末との比較を試みた。結果を表 2-1-5 に示すが、 Si_3N_4 粉末の結晶子は金属 Si 直接窒化法の方が小さく、格子歪は大きい結果であった。

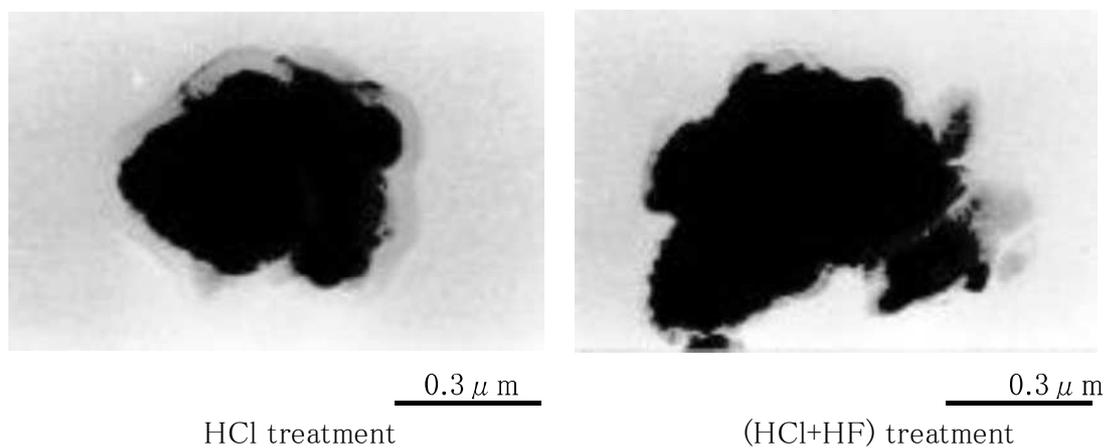


Fig. 2-1-7 TEM images of Si_3N_4 powders synthesized by silicon metal nitridation method.

Table 2-1-4 The surface atomic ratio of Si_3N_4 powders synthesized by silicon metal nitridation method.

	Total oxygen	Ratio of surface atoms / mass%	
	/ mass%	N	O
HCl treatment	1.45	60.7	39.3
(HCl+HF) treatment	0.79	77.8	22.2

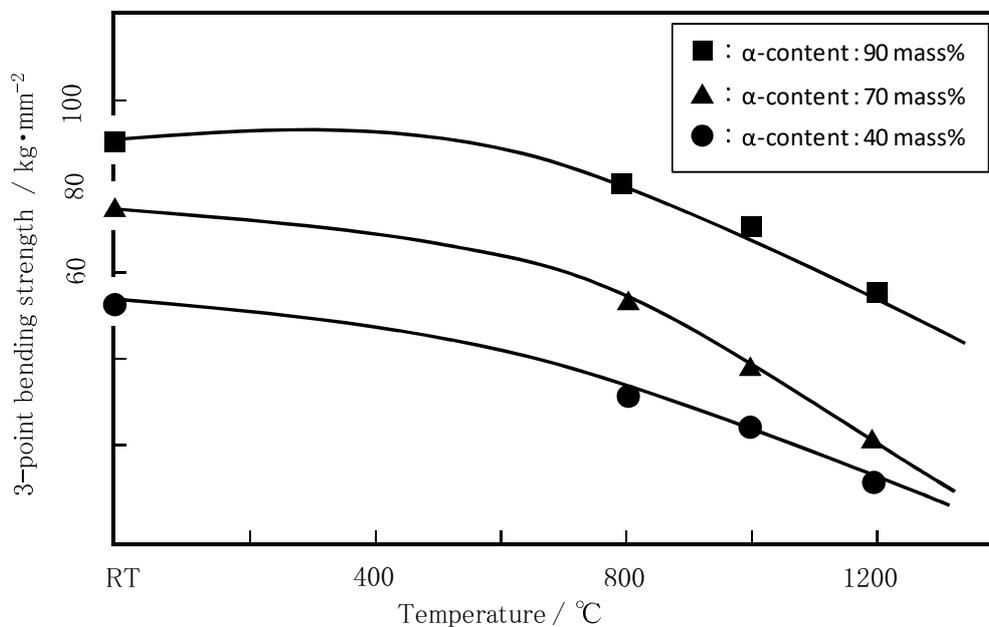


Fig. 2-1-8 The bending strength of Si_3N_4 sintered by HP method with MgO 5 mass% addition as a sintering aid at each temperature⁷⁾.

Table 2-1-5 The crystallinity of Si_3N_4 powders synthesized by various methods.

	Silicon metal nitridation method	Silicon chloride and ammonia method
Crystallite size / $\times 10^{-10}$ m	580	650
Lattice strain / $\times 10^{-3}$	2.4	1.9

$$\beta \cos \theta / \lambda = 0.89 / L + 2 \varepsilon \cdot \sin \theta / \lambda$$

β : 各回折線の半価巾

L : 結晶子の平均の大きさ

ε : コーシー分布を仮定した結晶内部歪の分布の大きさ

② TEM 観察利用例

金属 Si 直接窒化法から得られた Si_3N_4 粉末の TEM 写真を図 2-1-9 に示す。金属 Si 直接窒化法により得られた Si_3N_4 粉末の表面は前述の TEM 写真、ESCA 分析でも確認されたように、外周部の 2~4 層に結晶構造の乱れ(表面の SiO_2 層)があるが、内部の乱れは認められない。

以上のように、金属 Si 直接窒化法より得られた Si_3N_4 粉末はハロゲン化ケイ素法から得られたものより結晶性は劣っている。

2-1-6 まとめ

今回、原料粉体側から、各種 Si_3N_4 粉末の合成法を評価すると共に、特に、粉碎を伴う金属 Si 直接窒化法の持つ潜在的な欠点を調べ、高品質 Si_3N_4 粉末作製への指標を明らかにした。結果は以下の通りである。

(1) 金属 Si 直接窒化法の特徴

金属 Si 直接窒化法は固気反応が主体であり、大きな発熱反応を伴うので、高 α 分率を得るには難しい合成法である。また、得られた窒化ケイ素インゴットは粉碎・酸処理後、セラミックスの原料に供するが、粒度分布が広く、一次粗大粒子や凝集粒子の残存、酸素量が多い、金属不純物量が多い、結晶性が低いなどの欠点がある。

(2) ハロゲン化ケイ素法の特徴

ハロゲン化ケイ素法は大きな吸熱反応で、気相反応を利用した合成法でもあるので、高純度化、粒度調整、結晶性の制御が容易な合成法である。

(3) シリカ還元法の特徴

シリカ還元法も吸熱反応で制御し易く、更には気相反応でもあるので、高純度化、粒度調整が容易な合成法である。しかし、還元を使用する炭素が残り、それを除去する設備が必要になり、設備コストが高くなる欠点がある。

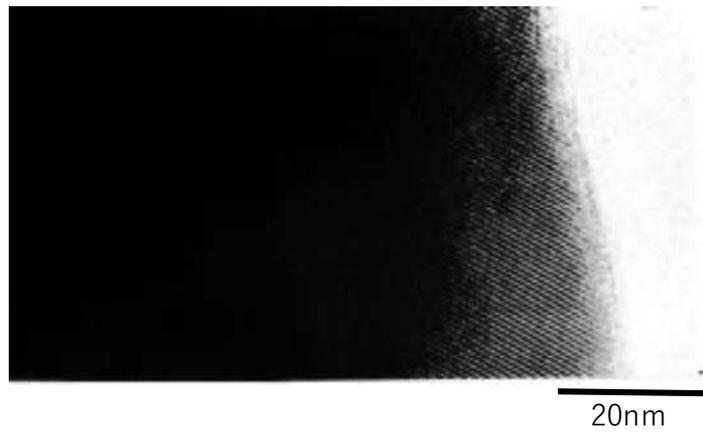


Fig. 2-1-9 TEM image of Si₃N₄ powder synthesized by silicon metal nitridation method.

(4) 金属 Si 直接窒化法による高品質 Si₃N₄ 粉末作製への指標

Si₃N₄ 粉末中の α 分率と金属不純物は Si₃N₄ 焼結体の高温強度に大きな影響を与えることから、金属 Si 直接窒化法においては、更なる金属不純物の低減と高純度 Si の高 α 化の技術は必要になる。その他一次粗大粒子、凝集粉粒子、粒度分布、酸素、結晶性などの特性の焼結体への影響については検討していないが、これらの特性は粉砕工程を経て原料粉末となる金属 Si 直接窒化法の持つ潜在的な欠陥になり得ると考えている。

以上より、金属 Si 直接窒化法によるファインセラミックス原料用 Si₃N₄ 粉末としては、工業用金属 Si の高純度化、高純度金属 Si の高 α 分率化、更には気相法の特徴である Si₃N₄ 粉末の粒度調整、低酸素化、高結晶化などが求められる。

2-1-7 参考文献

- 1) 高坂祥二, 日本船舶機関学会誌, **28**, 548-556 (1993).
- 2) S. Wild, P. Grieveson and K. H. Jack, *British Ceramics Society*, **6**, 386-395 (1972).
- 3) 広崎尚登, *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, **41**, 207-211 (1992).
- 4) 中村美幸, 倉成洋三, 今村保夫, “窒化ケイ素セラミックス” 内田老鶴圃, 27-42 (1987).
- 5) 石井敏次, 佐野省, 今井功, “窒化ケイ素セラミックス” 内田老鶴圃, 43-51 (1987).
- 6) 神徳泰彦, “窒化ケイ素セラミックス” 内田老鶴圃, 53-61 (1987).
- 7) 柘植章彦, “第 11 回高温材料技術講習会テキスト”, (1980). 【窯業協会】
- 8) 中村美幸, 石井正司, 倉成洋三, “窒化物セラミックスの原料と応用講習会テキスト”, (1987). 【窯業協会原料部会】

2-2 工業用金属 Si の高純度化研究

2-2-1 はじめに

2-1 章で述べたが、金属 Si 直接窒化法より得られる Si_3N_4 粉末がハロゲン化ケイ素法で得られたものより劣る特性の一つとして高温強度に影響を与える Si_3N_4 粉末中の金属不純物がある。金属不純物は出発物質である工業用金属 Si 中に多く含まれており、窒化後の酸処理では窒化ケイ素に固溶している金属もあるので、それら全てを取り除くことは難しい。Si の半導体レベルの純度については、 SiCl_4 などの化学反応による精製研究が数多くなされているが、工業用 Si を出発原料とした冶金的精製研究においては粗精製に一方向性凝固法が用いられている例があるに過ぎない^{1),2),3)}。

本章では、工業用金属 Si の一方向性凝固法による精製とそのメカニズムを応用した合理的な工業用金属 Si の熔融・凝固・酸処理法による高純度化について検討した。

2-2-2 実験方法

工業用金属 Si の主な不純物には、Fe、Al、Ca がある。まずは一般的な塩酸による酸処理を試みたが、特に、Al の除去が困難であった。そのため、一方向性凝固精製の研究を始めた。

(1) 一方向性凝固法による精製実験

市販品の純度 98% の工業用金属 Si JIS1 号品をまず 10 mm 以下の粒度に調整し、その 8 kg を図 2-2-1 に示す一方向性凝固精製装置の寸法直径 130 mm × 300 mm の黒鉛坩堝に入れ、高周波誘導電気炉(富士電波(株)製)にて、常圧下、1600°C の温度で 1 時間加熱熔融し、次いで、Si の凝固温度近辺で凝固速度、熔融速度、回転数などを操作要因とし、工業用金属 Si の精製実験を行った。尚、昇降は下から上部へ移動させた。

(2) 熔融・凝固・酸処理法による精製実験

工業用金属 Si を EPMA で観察すると、金属不純物は Si の粒界に集まり、Si の粒子の大きさにより金属不純物の量が異なることを見出した。つまり、工業用金属 Si の熔融・凝固に際し、大量の不純物を Si の粒界に集めることができれば、酸処理で工業用金属 Si の高純度化が達成できると考えた。工業用金属 Si の熔融・凝固・酸処理法のフローを図 2-2-2 に示す。純度 98 mass% の工業用金属 Si を 10 mm 以下の粒度に

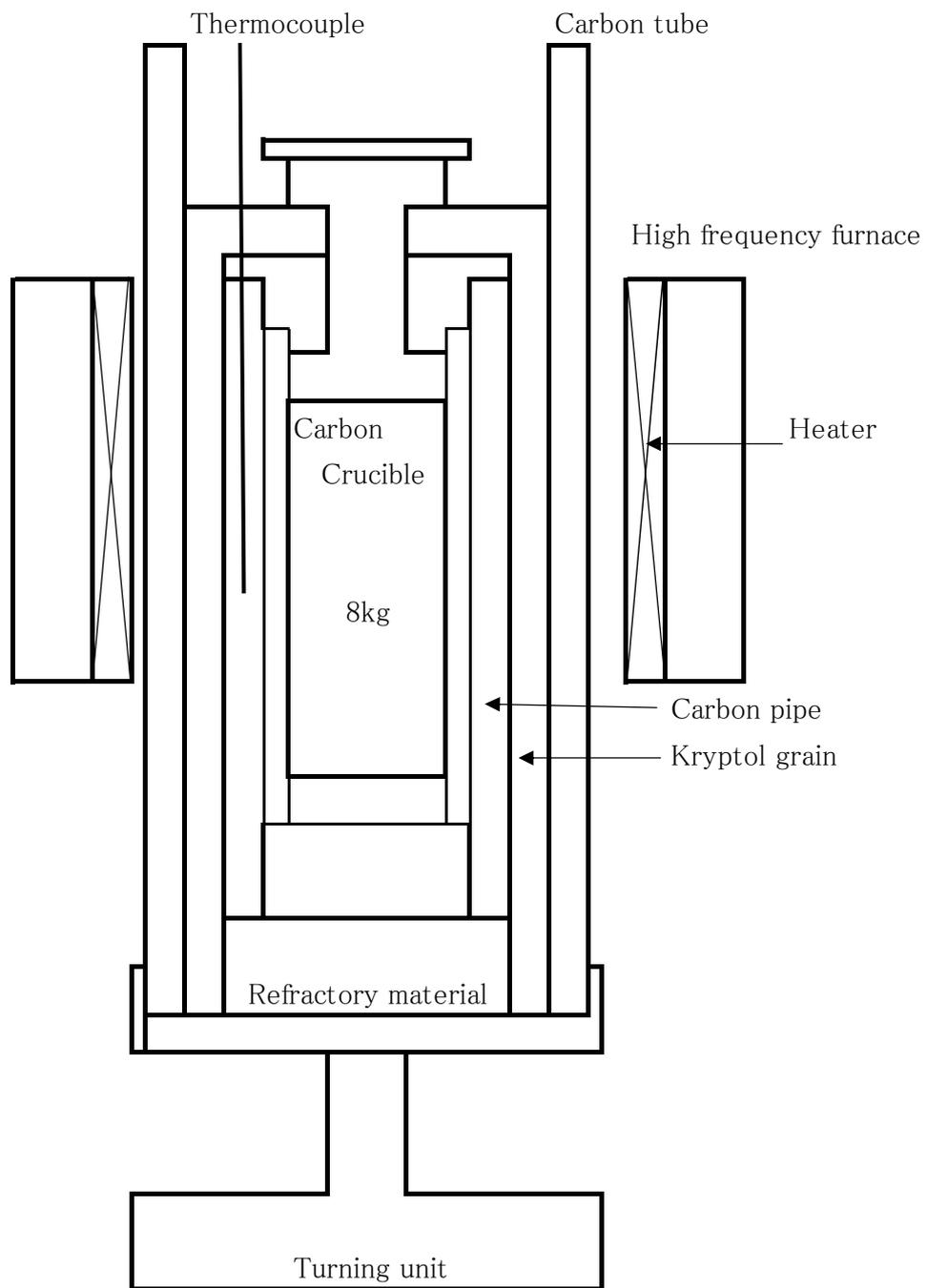


Fig. 2-2-1 Schematic diagram of the unidirectionally solidification apparatus for purification of the industrial Si.

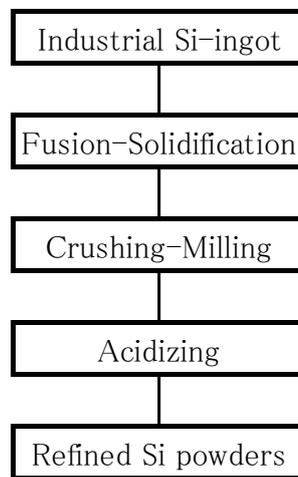


Fig. 2-2-2 The Fusion-Solidification-Acidization Method for purification of the industrial Si.

調整し、その 8 kg を一方向性凝固に用いた高周波炉に黒鉛坩堝 130 φ × 300 mm の高さの容器で熔融した。

大量の不純物を Si の粒界に集める操作要因としては Si の凝固 (1400°C) 近辺の温度の保持時間により、工業用金属 Si の精製実験を行った。尚、得られた金属 Si の結晶粒の大きさは、研磨後硝酸とフッ酸で 1 分間エッチングして (長径 + 短径) / 2 で測定した。

2-2-3 結果と考察

(1) 一方向性凝固法による精製⁴⁾について

工業用金属 Si 中の金属不純物の固相・液相の偏析係数を k 、一端から凝固させた時の全長に対する凝固界面の位置 g , g に於ける不純物濃度を C_s 、初期濃度を C_o とすれば、次の式が成立することが報告されている⁵⁾。

$$C_s = k \cdot C_o (1 - g)^{k-1}$$

操作条件としては凝固速度、熔融速度、攪拌等があり、特に、高純度化については凝固速度が重要であることがわかった。その結果を図 2-2-3、図 2-2-4 と表 2-2-1 に示す。

このように一方向性凝固精製法の効果は顕著に見られ、初期濃度 1000 mass ppm から数 mass ppm まで減少させることが可能であった。また、一方向性凝固精製後の Si の結晶は図 2-2-5 に示すように凝固方向に平行に細長く、伸びていた。

しかし、この方法では、凝固界面の濃度勾配を大きくとる必要があるため凝固インゴット径が限定されること、並びに金属不純物濃縮部分が 10~30 mass% 占めることから、そのままスケールアップすることは難しいと判断された。

(2) 熔融・凝固・酸処理法による精製⁶⁾について

工業用金属 Si の熔融・凝固・酸処理法による Fe, Al の挙動を表 2-2-2 に示す。この表からも明らかなように高純度 Si_3N_4 粉末の合成に足る純度を要していた。試料 No. 2 の Si 結晶粒内と結晶粒界の偏析度合いを EPMA で分析した結果を図 2-2-6 に示すが、明らかに金属不純物は金属 Si の結晶粒界に濃縮している。つまり、金属 Si の熔融に際し、ゆっくり凝固させ、金属 Si の結晶粒を大きくせしめ、Si の結晶粒界に金属不純物を濃縮させることが可能となり、凝固後、酸処理により、一方向性凝固精製

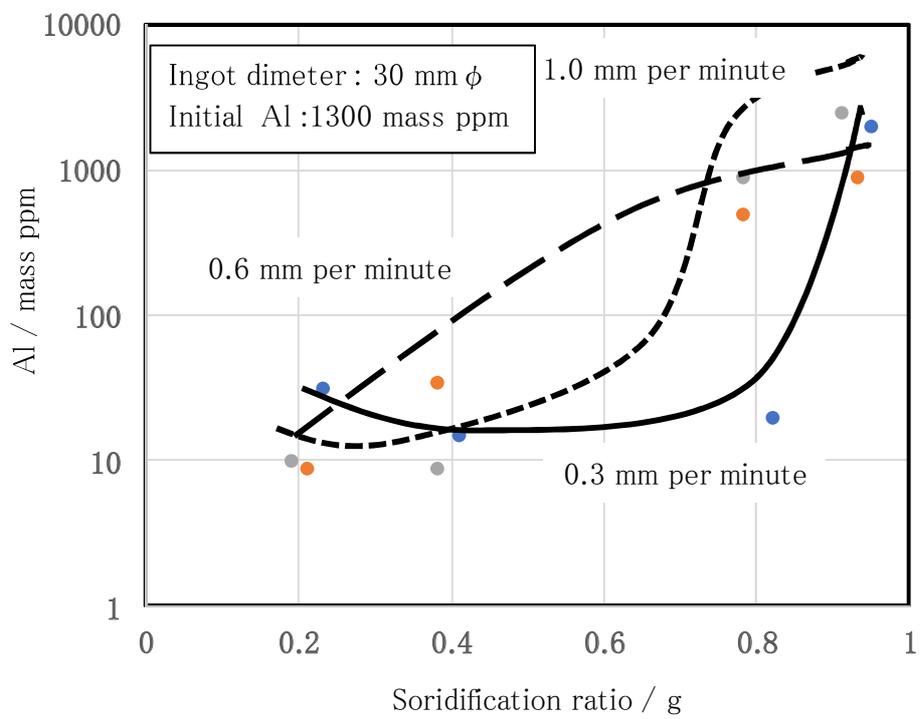


Fig. 2-2-3 Effect of the solidification rate on the metallic impurity of Al.

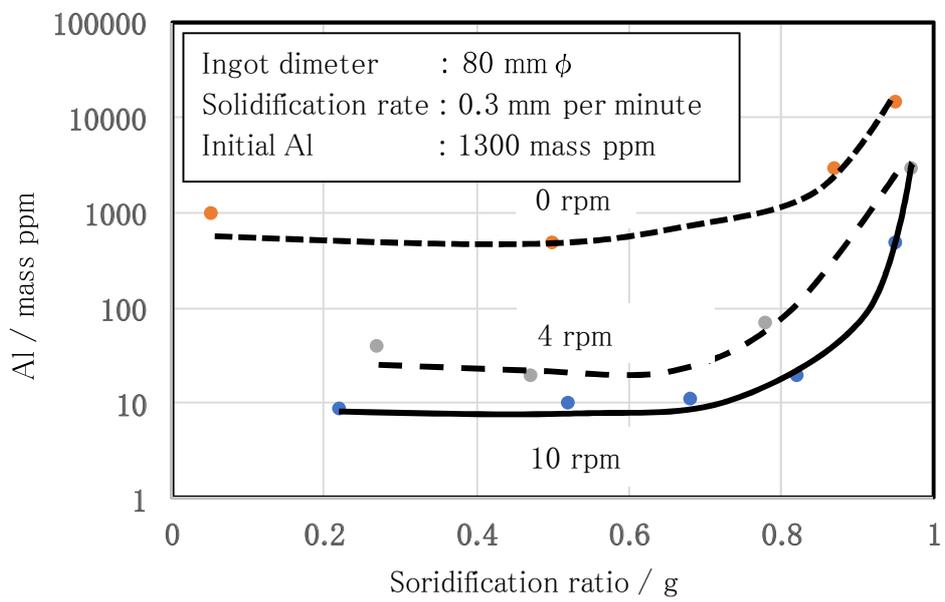


Fig. 2-2-4 Effect of the revolution rate on the metallic impurity of Al.

Table 2-2-1 Metal impurities of the industrial Si-ingot refined by unidirectionally solidification method.

	Metal impurities / mass ppm			
	Fe	Al	Ca	Mg
Industrial Si-ingot	2700	1300	400	200
Refined Si-ingot	8	53	26	3

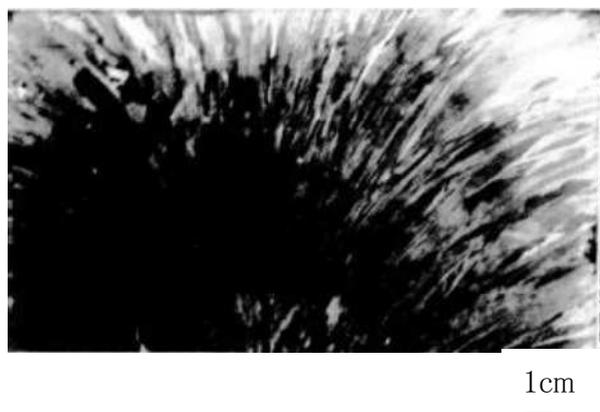


Fig. 2-2-5 Photographic image of the ingot texture refined by unidirectionally solidification method.

Table 2-2-2 Relationship between the size of Si crystal grains and Fe and Al impurities in the industrial Si refined by various Fusion-Solidification-Acidization Method.

Sample No.	Solidification conditions	Size of Si crystal grains / mm	Acid treatment condition	Fe		Al	
				Before / mass ppm	After	Before / mass ppm	After
Si-ingot (raw material)		0.5~1		5650	550	3200	560
1	at 1400°C for 1 hour	5~8	Si 5kg 35% HCl 10 kg + 7% HF 3.2 kg at 90°C for 1 hour	5700	15	3200	150
2	at 1400°C for 1 hour and at 1200°C for 1 hour	7~10		5460	5	3100	122
3	without holding temperature	< 2		5300	350	3200	550

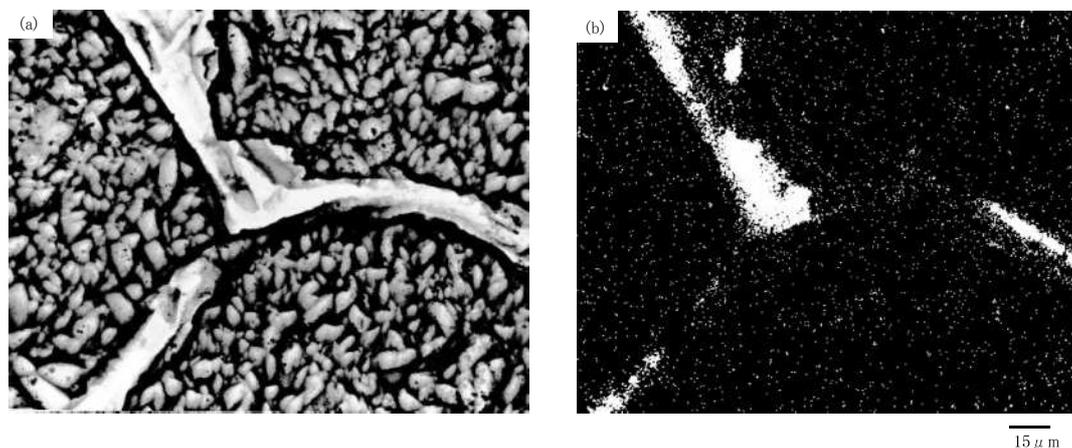


Fig. 2-2-6 SEM images of grain boundary and Fe distribution in the industrial Si refined by the Fusion-Solidification-Acidization. (a) is SEM image. (b) is EPMA image.

法に劣らない純度が確保されることを見出した。

2-2-4 まとめ

一方向性凝固法による工業用金属 Si の精製とそのメカニズムを応用した合理的な工業用金属 Si の溶融・凝固・酸処理法による高純度化について検討した結果、次のことがわかった。

(1) 一方向性凝固法による精製

純度 98 mass %の工業用金属 Si を一方向性凝固法による精製実験の結果、金属 Si 中の金属不純物を 100 mass ppm 程度に低減することができた。精製に及ぼす要因については、凝固速度の影響が大であった。ただし、この方法は不純物の濃縮部が全体 10～30 mass%を占めたので、工業生産への適用は難しいと判断した。

(2) 溶融・凝固・酸処理法による精製

一方向性凝固法のメカニズムを検討したところ、金属 Si の結晶粒界に不純物が濃縮していることを見出し、商業的にも適用できる工業用金属 Si の溶融・凝固・酸処理法を開発した。この方法に於いても、工業用金属 Si 中の金属不純物を 300 mass ppm 程度まで純度を向上させることができた。

2-2-5 参考文献

- 1) 加藤嘉英, 湯下憲吉, 日和佐章一, 寺嶋久栄, 荒谷復夫, *J. Japan Inst. Metals*, **41**, 154-156 (2002).
- 2) 荒谷復夫, 坂口泰彦, 湯下憲吉, 石崎正人, 河原哲郎, *J. Japan Inst. Metals*, **30**, 433-435 (1991).
- 3) 籾 杏洲, *J. Japan Inst. Metals*, **20**, 29-35 (1981).
- 4) 中村美幸, 石井正司, 倉成洋三, “窒化物セラミックスの原料と応用講習会テキスト”, (1987). 【窯業協会原料部会】
- 5) 湯下憲吉, 坂口泰彦, 寺崎久栄, 荒谷復夫, *J. Japan Inst. Metals*, **61**, 1094-1100 (1997).
- 6) 特開昭 60-195016.

2-3 金属 Si の窒化反応の研究

2-3-1 はじめに

金属 Si 直接窒化法は下記に示す窒化反応式から生じる大きな発熱を伴うため、出発原料である Si の熔融、生成した Si_3N_4 の転移などに注意を払う必要がある。特に、窒化初期では反応場の起点が少ないことにより、一つの起点から反応が進み、しばしば大きな発熱を伴う暴走(急激な温度上昇)が発生することがあり、生成した Si_3N_4 の $\alpha \rightarrow \beta$ 転移が生じる。金属 Si 直接窒化法で工業化を進める企業では、この暴走反応を抑制する技術が大きな課題となっている。

また、一般的な金属 Si の窒化、Si 成形体の窒化(反応焼結の窒化)については数多くの報告がなされているが、そのメカニズムは決して一つにまとまっていない。その理由は窒化に供する金属 Si の表面状態と窒化雰囲気への不可避的な微量な酸素の混入による金属 Si 表面の酸化が一つの反応機構に定まらない大きな理由と考えている。



これまでの主な金属 Si の窒化に関する研究報告の一部を下記に示す¹⁾⁻⁷⁾。

- ① 窒化原料に供するため、金属 Si を粉砕することにより、金属 Si の表面が酸化され、その酸化被膜が窒化を抑制する。
- ② 生成する Si_3N_4 の皮膜が新たな N_2 の供給を阻害し、窒化を抑制する。
- ③ 金属 Si 中の金属不純物、とりわけ Fe が存在すれば、 SiFe_{1-x} などの低融点化合物の生成により N_2 が侵入し易くなり、窒化が促進する。
- ④ 窒化雰囲気に H_2 (NH_3)を加えることより、 H_2 が金属 Si 表面の SiO_2 皮膜を除去し、窒化を促進する。
- ⑤ $\alpha \rightarrow \beta$ 転移は昇華転移と言われているが、窒化中で暴走が発生すれば金属 Si の熔融と $\alpha \rightarrow \beta$ の転移が同時に生じる。また、窒化雰囲気中に O_2 が存在すれば $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ が微量の酸素を固溶し、安定化する。
- ⑥ また、シリカ還元法や Si_2ON_2 針状晶生成などの報告では、 SiO ガスが窒化に有効に働いている。

このように大きな発熱を伴う金属 Si の窒化反応が十分に解析されていなかったの
で、金属 Si 直接窒化法による高 α 分率の Si_3N_4 粉末を安定的に大量生産できる企業
は少なかった。デンカは 1970 年代から工業用金属 Si を出発原料に独自の触媒を添
加し、 N_2 雰囲気下で低純度ではあるが、商業的規模で高 α 分率の Si_3N_4 粉末を生
産している数少ない企業の一つであった。

本章では、

(1) 工業用金属 Si の窒化反応

敢えて工業用金属 Si を出発原料に用いた基礎実験を行い、窒化反応速度の表式
化を試み、現状の商業的規模で α - Si_3N_4 粉末を生産している昇温パターン¹⁾の整合
性を検討した。

(2) 高純度金属 Si の窒化反応

上記同様に高純度金属 Si についても基礎実験を通じ、窒化反応速度の表式化を
試み、高純度・高 α 分率の Si_3N_4 粉末を商業的規模で生産できる昇温パターン²⁾を
検討した。

2-3-2 実験方法

(1) 工業用金属 Si の窒化反応実験

① 装置

◇実験装置である小試窒化炉の概略図を図 2-3-1 に示す。

② 試料

◇作成方法

Si(44 μm 下)	:100 重量部	} 混合混錬→押し出し→乾燥→試片
CaF ₂ (触媒)	:0.5 重量部	
MC(メチルセルロース)	: 3 重量部	

◇形状

・窒化供試体の形状を図 2-3-2 に示す。

③ 手順

試料 3 個を小試窒化炉に装入後、 $100\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 流量の N_2 ガスで 10 分間置換する。
置換後は炉圧が 10 mmHg になるように N_2 ガスの流量を調整し、所定温度まで
毎時 150°C で昇温し、所定時間加熱した。加熱終了後は自然冷却し、 200°C の温
度で試料を取り出し、室温まで冷却した後、試料の重量を測定した。尚、窒化率

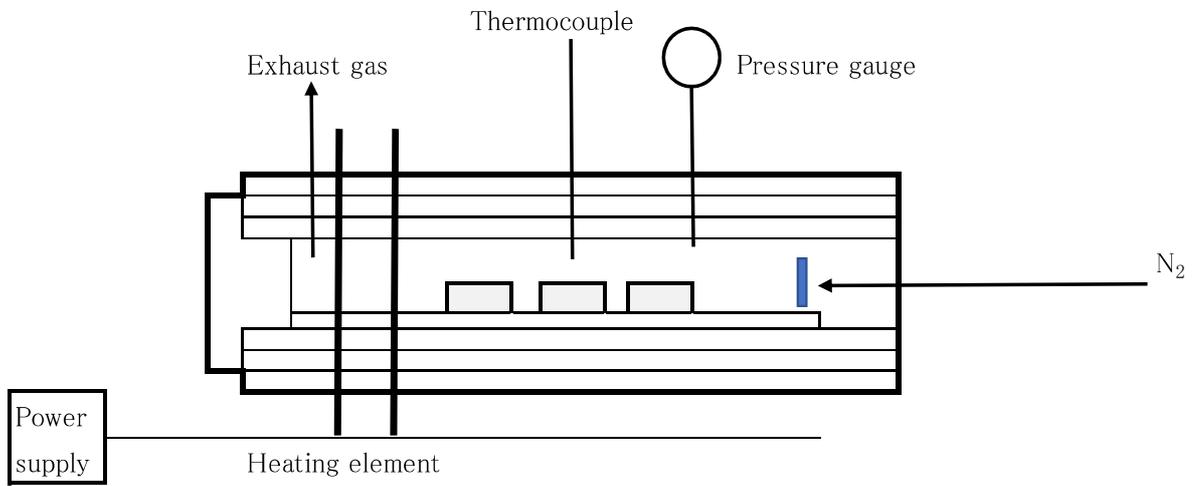


Fig. 2-3-1 Schematic diagram of the small trial nitriding furnace.

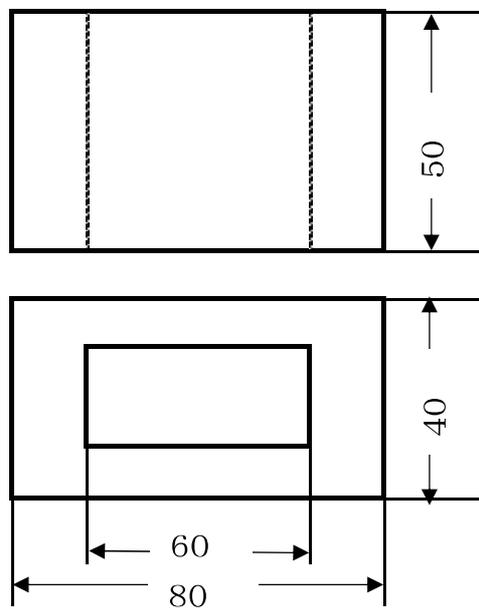


Fig. 2-3-2 The shape of raw material specimen.

は重量増加率より求めた。

<例:重量窒化率の算出方法:CaF₂ 0.5 重量部添加の場合>

◇マトリックスの重量

Si :100 重量部→Si=98 mass%, 不純物=0.2 mass%

CaF₂ : 0.5 重量部

MC : 3 重量部

合計 103.5 重量部

以上より各マトリックスの重量は表 2-3-1 の通りとなる。

◇窒化率の算出方法

ここで、CaF₂とMCは揮発すると仮定すると、窒化率は下記の式で求められる。

・理論増加量

$$(94.69 \times \text{Si}_3\text{N}_4 \div 3\text{Si} + 1.93) \div 96.62 = 1.654 \text{ 倍}$$

・窒化率

$$\text{窒化後の重さ} \div \text{窒化前の重さ} \times 1.654 \times 100 \text{ mass\%}$$

(2) 高純度金属 Si の窒化反応実験

① 装置

◇実験装置である小試験管状炉の概略図を図 2-3-3 に示す。

② 手順

単結晶 Si 屑を粉砕して得た粒度別の Si 粉末を嵩密度 $0.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ の $12 \phi \times 27$ の形状に成形した試料 2 個を管状炉に装入後、 $10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 流量の N₂ ガスで 1 分間置換する。置換後は炉圧が $10 \text{ mmH}_2\text{O}$ になるように N₂ ガス、N₂+H₂ ガスの流量を調整し、所定温度まで毎時 150°C で昇温し、所定時間加熱した。加熱終了後は自然冷却し、 200°C の温度で試料を取り出し、室温まで冷却し、試料の重量を測定した。尚、窒化率は前述した重量増加率より求めた。

また、実験条件は表 2-3-2、表 2-3-3 に示すが、触媒を用いた工業用金属 Si の窒化反応に於いても、窒化初期に Si 表面の SiO₂ 皮膜が破れた際、一気に窒化反応が進み、暴走することが予想されたので、反応熱の緩衝材としての高純度 Si₃N₄ 粉末の添加と N₂ 分圧を下げる目的で H₂ の導入も加えて実験を行った。

Table 2-3-1 Composition of the starting materials.

Starting material	/ mass%
Si	94.69
Impurities	1.93
CaF ₂	0.48
Methyl cellulose	2.90
Total	100.00

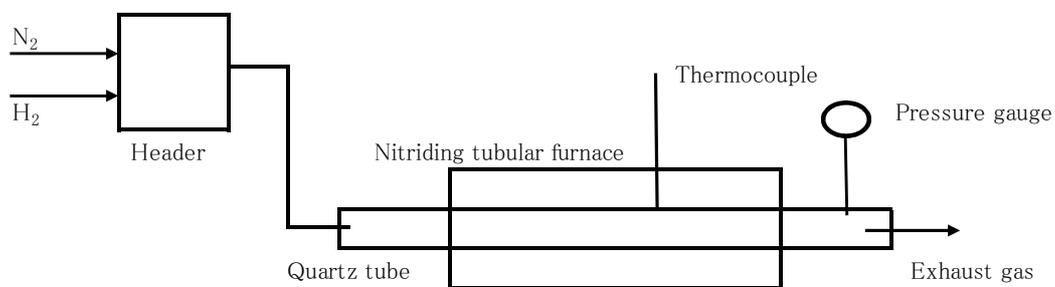


Fig. 2-3-3 Schematic diagram of the nitriding tubular furnace.

Table 2-3-2 Properties of starting materials.

Average particle size of Si powder / μm	Cushioning material (Si_3N_4 powder) / weight parts	Bulk density
3.5	18	0.7
1.9		
1.3		
1.0		

Table 2-3-3 Nitriding atmosphere.

$\text{N}_2\text{-H}_2$ atmosphere		
N_2 / vol%	H_2 / vol%	O_2 / vol%
75	25	10^{-3}
50	50	
25	75	

2-3-3 結果と考察

(1) 工業用金属 Si の窒化反応速度の表式化)

小試窒化炉を用いた窒化実験結果を表 2-3-4 に示す。なお、実験は n=3 で実施し、その平均値で表示している。

Si(s)と N₂(g)の反応を考えるに当たり、試料の表面層と内部層の窒化率を測定し、前述の反応が化学反応律速であるか、拡散律速であるかを考察した。結果を図 2-3-4 に示すが、表面層と内部層の窒化率に大きな差異がなかったことより、本原料に用いた形状(ブロック品)では、N₂による拡散律速よりむしろ反応律速の方に近いと考えられる。つまり、反応焼結に供するような Si のかさ密度でなければ、Si(s) と N₂(g)の反応は化学反応律速として扱えると考えた。

一般に、化学反応律速は次の式に従うことが知られている⁸⁾。

$$\left[(1 - (1 - y)^{1/3}) \right]^{1/m+1} = kt \dots\dots(1)$$

y:反応率

m:反応速度的次數

k:反応速度定数

t:時間

ここで、(1)式に表 2-3-4 の値を用い、反応速度的次數mと反応速度定数kを求めた。解析に当たり、定めた温度に達するまでも窒化は進むので、一定温度の各時間の反応率は下記に示すような取り扱いで解析した。

$$y = \hat{y} - \hat{y}_0$$

y : 真の反応率((1)式に用いる y の値)

\hat{y} : 各温度、各時間見掛けの反応率

\hat{y}_0 : 各温度、0 時間の反応率

Table 2-3-4 Relationship between Si nitridation rate and various temperature and time.

Added CaF ₂ / weight parts	Temperature / °C	Calculated reaction rate / mass%					
		0h	1h	2.5h	5h	10h	15h
0.5	1100	5.37	-	8.07	10.32	13.30	15.96
	1200	11.44	16.40	21.12	0.75	34.16	35.31
	1300	20.14	31.34	46.10	53.15	63.83	74.25
	1380	33.51	93.98	94.24	99.57	99.95	-
0.8	1100	5.82	-	9.51	12.18	14.33	19.38
	1200	13.56	19.75	26.25	39.44	45.89	46.15
	1300	24.07	38.66	58.61	66.17	75.95	85.90
	1380	41.03	97.05	98.41	99.46	101.93	-

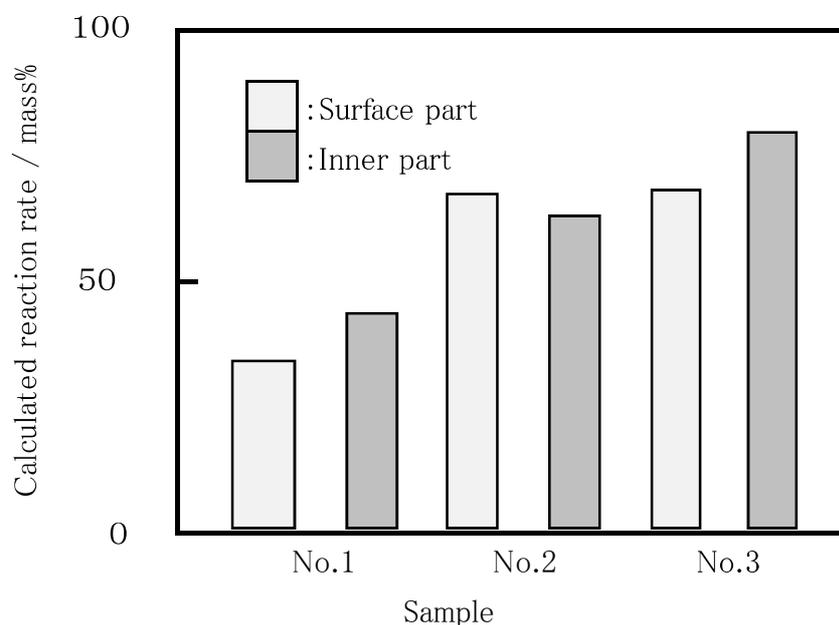


Fig. 2-3-4 Relationship between Si nitridation rate of the surface part and Si nitridation rate of the inner part.

解析結果を表 2-3-5、表 2-3-6 に示す。また、一般に反応速度定数 k は下記 Arrhenius の式で表されることが知られている。

$$k = A e^{-E/RT} \dots\dots (2)$$

A : 頻度因子 / h^{-1}

E : 活性化エネルギー / $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$

R : ガス定数

T : 温度 / K

この(2)式に表 2-3-5、表 2-3-6 の反応速度定数 k と反応温度 T の値より、頻度因子 A と活性化エネルギー E を求めた。この結果を表 2-3-7 に示す。反応速度的次数 m は表 2-3-5、表 2-3-6 からわかるように一定の値にはならなかった。触媒 CaF_2 の添加量が少ない場合は低温域で高い。つまり、低温域での窒化反応は従来の研究結果通り、 Si 粒子を覆っている SiO_2 膜が窒化を妨害していることを確認した。但し、 SiO_2 膜が破れると窒化反応は一気に進み、大きな反応熱により金属 Si の熔融と $\alpha \rightarrow \beta$ 転移が同時に促進されるのではないかと考えている。また、JANAF の熱力学的データ⁹⁾から算出した O_2 1 mol 当たりの SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO の標準生成自由エネルギー (ΔG_f^0) を図 2-3-5 に示すが、工業用金属 Si に添加している触媒 CaF_2 は Si の表面を覆っている SiO_2 の酸素を奪い、窒化を促進させていると推察している。

(2) 工業用金属 Si の窒化シミュレーション

上述したように反応速度的次数 m は実験した $1100^\circ\text{C} \sim 1380^\circ\text{C}$ 間では一定の値ではなかった。従って、以下に述べる温度別窒化率のシミュレーションについては、その都度、実験で求めた反応速度的次数 m 値を計算に供した。

今回、得られた窒化反応速度式による温度別窒化率のシミュレーションの 1 例を図 2-3-6 に示す。なお、 1100°C の窒化率シミュレーションについては $m = -0.303$ を用いた。この結果より、工業用金属 Si で触媒 CaF_2 を用いれば、窒化は 1100°C から生じ、 1400°C で完了することがわかった。また、 1300°C からの窒化速度は速いので、 1300°C までの低温域で窒化を十分に促進しておけば、高 α 分率が得られるのではないかと推察される。実際、生産現場では、低温域での窒化時間は長く、 1400°C 以上の窒化時間は短く設定されていた。

Table 2-3-5 The reaction rate order and reaction rate constant of Si and N₂ reaction equation obtained from this experiment with CaF₂ 0.5 weight parts addition as a catalyst at various temperature.

Temperature / °C	Time / h	Reaction rate y	{1-(1-y) ^{1/3} }	Reaction rate order m	Reaction rate constant k
1100	2.5	0.0270	0.00910	-0.303	6.03 × 10 ⁻⁴
	5	0.0495	0.01680		
	10	0.0793	0.02720		
	15	0.1059	0.03680		
1200	1	0.0495	0.01680	-0.380	2.09 × 10 ⁻³
	2.5	0.0968	0.03330		
	5	0.1552	0.05470		
	10	0.2272	0.08240		
	15	0.2387	0.08690		
1300	1	0.1120	0.03880	-0.380	6.01 × 10 ⁻³
	2.5	0.2596	0.09530		
	5	0.3301	0.12500		
	10	0.4309	0.17420		
	15	0.5411	0.22870		
1380	2.5	0.6074	0.26780	-0.853	1.34 × 10 ⁻²
	5	0.6607	0.30250		
	10	0.6645	0.30510		

Table 2-3-6 The reaction rate order and reaction rate constant of Si and N₂ reaction equation obtained from this experiment with CaF₂ 0.8 weight parts addition as a catalyst at various temperature.

Temperature	Time / h	Nitriding rate y	{1-(1-y) ^{1/3} }	Reaction rate order m	Reaction rate constant k
1100	2.5	0.0368	0.01240	-0.520	1.32 × 10 ⁻³
	5	0.0635	0.02170		
	10	0.0851	0.02920		
	15	0.1356	0.04740		
1200	1	0.0675	0.02300	-0.380	3.44 × 10 ⁻³
	2.5	0.1325	0.04630		
	5	0.2644	0.09730		
	10	0.3289	0.12450		
1300	15	0.3950	0.15420	-0.380	8.04 × 10 ⁻³
	1	0.1495	0.05120		
	2.5	0.3453	0.13170		
	5	0.4210	0.16650		
	10	0.5188	0.21640		
1380	15	0.6183	0.27460	-0.833	1.46 × 10 ⁻²
	1	0.3786	0.14660		
	2.5	0.5739	0.24740		

Table 2-3-7 The frequency factor and activation energy of Arrhenius equation calculated from the experimental data in various nitriding conditions.

CaF ₂ / weigh parts	Frequency factor / h ⁻¹	Activation energy / kcal·mol ⁻¹
0.5	5.6 × 10 ⁴	50
0.8	2.0 × 10 ⁴	39

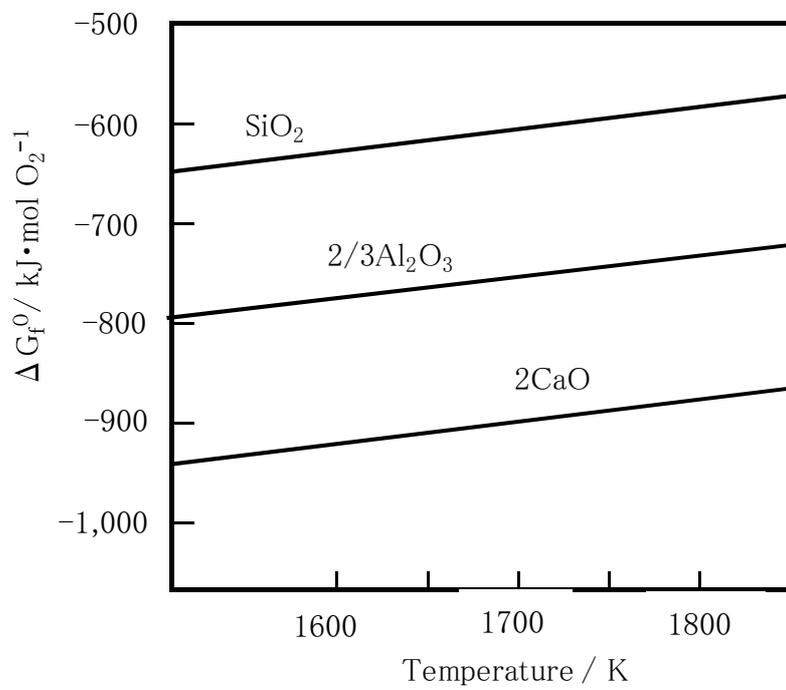


Fig. 2-3-5 Relationship between standard free energy of formation per mol of oxygen and temperature.

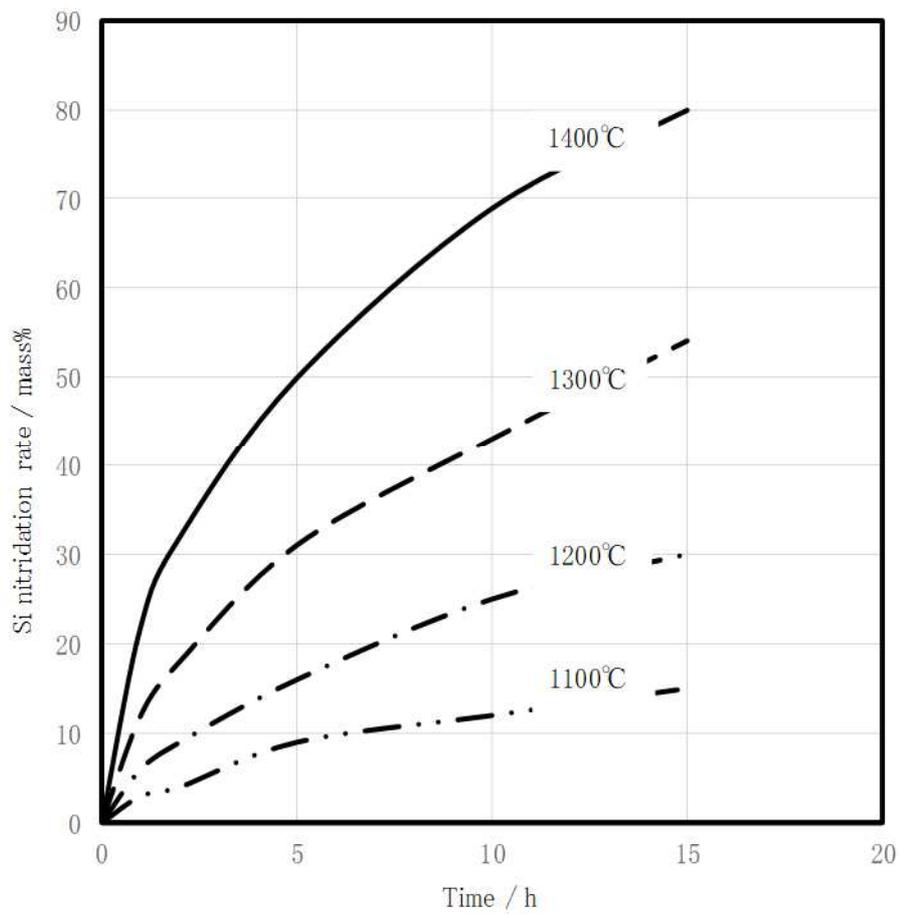


Fig. 2-3-6 The simulation results of Si nitridation rate with CaF_2 0.5 weight parts addition as a catalyst at each temperature and time under a N_2 atmosphere.

(3) 高純度金属 Si の窒化反応速度の表式化

前述した窒化反応と同様な解析を行い、その頻度因子と活性化エネルギーを求めた。その結果を前述の工業用金属 Si の解析結果のデータも合わせて表 2-3-8 に示した。

この結果から、高純度金属 Si は N_2 雰囲気下では金属 Si の粒子径が細かくても窒化が進まないことがわかった。これは Si 表面の SiO_2 皮膜が N_2 では除去しづらかったと考えている。しかし、 N_2 雰囲気に H_2 を導入すると、高純度金属 Si の粒子径を問わず、工業用金属 Si の触媒効果と同様に窒化が進むことがわかった。これは金属 Si の表面に存在する SiO_2 皮膜が H_2 により除去されたものと推察される。つまり、Si 表面の SiO_2 皮膜が H_2 により剥がされて、フレッシュな金属 Si が現れ、窒化が進んだものと解釈している。また、 H_2 を用いた雰囲気下で得られた Si_3N_4 のインゴットは図 2-3-7 に示すようにすべて針状晶を含んでいた。つまり、 N_2+H_2 雰囲気下では $SiO_2(s)$ が H_2 と反応して生じた SiO ガスが (N_2+H_2) と反応し、針状晶の Si_3N_4 が一部生成したものと考えている。また、今回の実験では金属 Si の粒子径と H_2 を因子に取り上げたが、前述したように窒化率の促進には H_2 因子の効果が大きかった。この効果は活性化エネルギーよりも頻度因子に大きく寄与していることも分かった。つまり、金属 Si 直接窒化法ではフレッシュな Si と N_2 の衝突回数を出来るだけ大にすることが窒化率促進には不可欠であると言える。

(4) 高純度金属 Si の窒化シミュレーション

上記データに加え反応速度的次数 $m=-0.337$ を用いて代表的な高純度金属 Si の粒子径、各種 N_2+H_2 雰囲気下の窒化シミュレーションの温度別窒化率を図 2-3-8、図 2-3-9、図 2-3-10 に示す。高純度金属 Si を用いても N_2 雰囲気及び N_2 分圧の低い N_2+H_2 雰囲気下では窒化が進まない。しかし、適切な H_2 雰囲気下 ($H_2=25$ vol%) では、触媒を用いた工業用金属 Si の場合よりも窒化が進むことがわかった。

以上の結果から、高純度金属 Si に反応熱の緩衝材として高純度の Si_3N_4 粉末を添加し、 $0.7g\cdot cm^{-3}$ 程度のカサ比重の窒化供試体を用い、 N_2 に H_2 を導入した P_{N_2} が 0.75 程度の雰囲気下で、工業用金属 Si の窒化と同様に窒化初期はゆっくり、窒化後半は少し早く昇温するパターンで窒化すれば、高 α 分率は達成可能であると考えられた。高純度 Si を出発原料とした昇温パターンの 1 例を図 2-3-11 に示す⁹⁾。

Table 2-3-8 The frequency factor and activation of Arrhenius equation calculated from the experimental data in various nitriding conditions.

Si	Nitriding atmosphere		Average particle size / μm	CaF ₂ / weight parts	Cushioning material / weight parts	Frequency factor / h^{-1}	Activation energy / $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
	Atmosphere	N ₂ / vol%					
High-purity Si	N ₂ -H ₂	25	3.5	0	18	1.4×10^8	80
		75	3.5	0	18	3.8×10^9	80
	N ₂	100	1.9	0	18	2.8×10^{-2}	19
			1.3	0	18	4.7×10^{-2}	18
			1.0	0	18	5.5×10^{-2}	16
Industrial Si	N ₂	100	3.5	0.5	18	5.6×10^4	50
			3.5	0.8	18	2.0×10^4	39

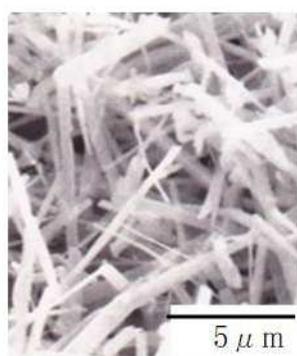


Fig.2-3-7 SEM image of Si₃N₄ obtained under N₂-H₂ atmosphere.

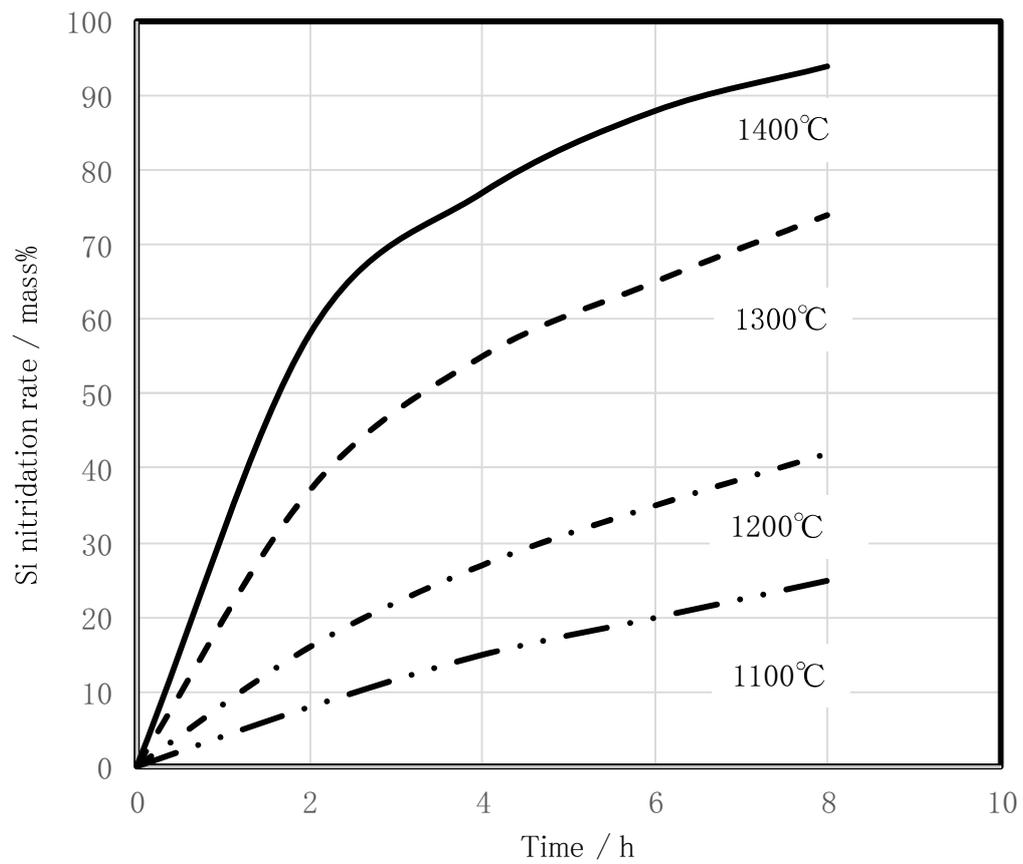


Fig. 2-3-8 The simulation results of Si nitridation rate with the high pure Si of average particle size $3.5 \mu\text{m}$ at each temperature and time under 75 vol% N_2 and 25 vol% H_2 atmospheres.

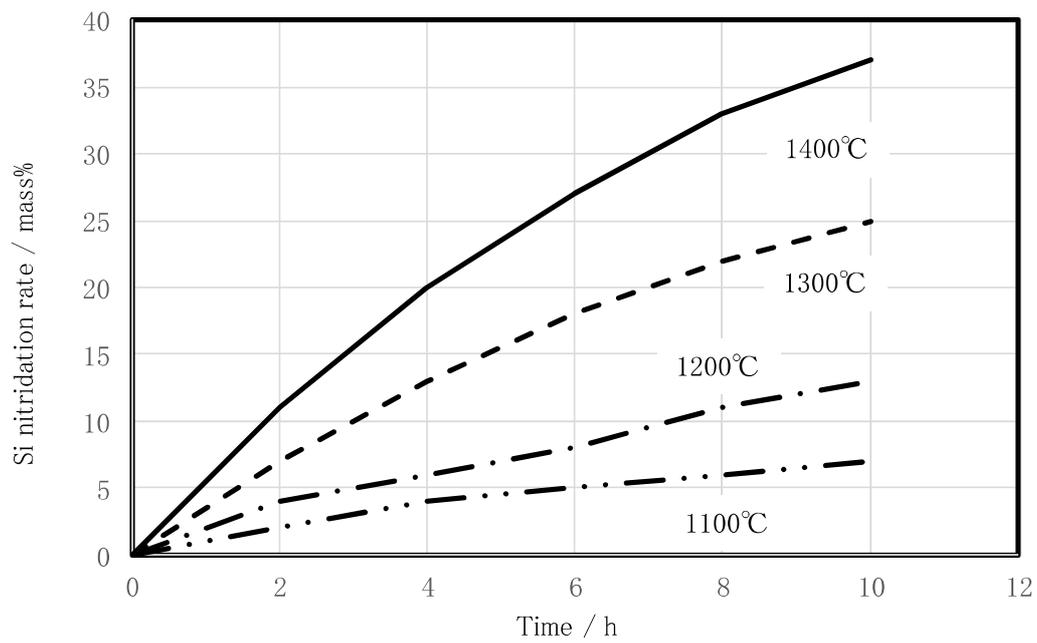


Fig. 2-3-9 The simulation results of Si nitridation rate with the high pure Si of average particle size $3.5 \mu\text{m}$ at each temperature and time under 25 vol% N_2 and 75 vol% H_2 atmospheres.

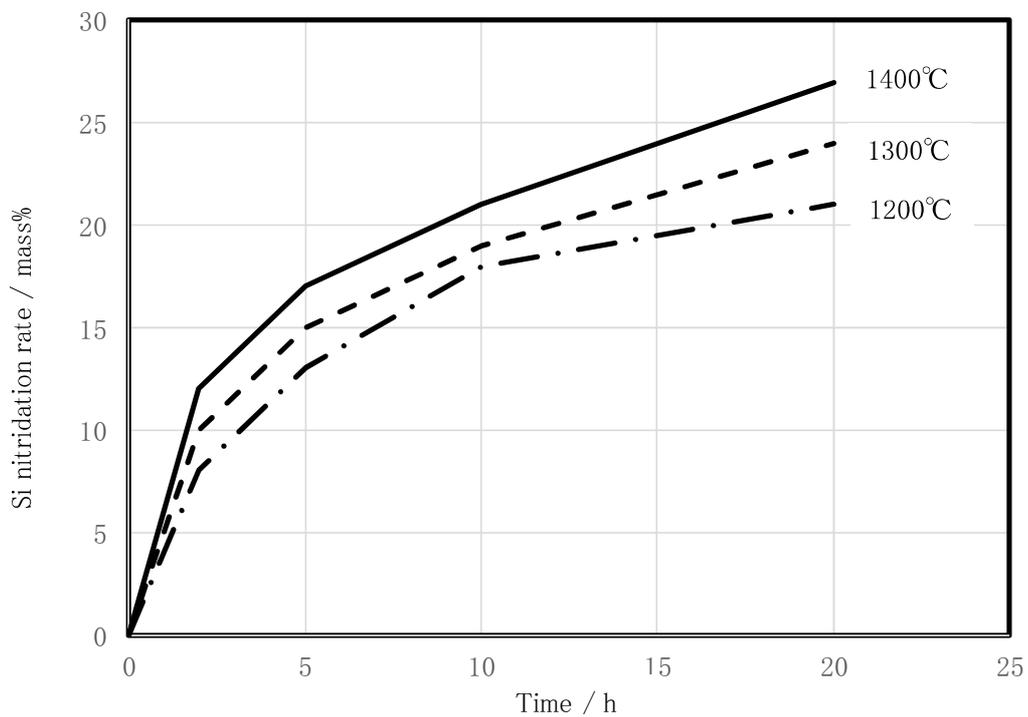


Fig. 2-3-10 The simulation results of Si nitridation rate with the high pure Si of average particle size $1.9 \mu\text{m}$ at each temperature and time under a N_2 atmosphere.

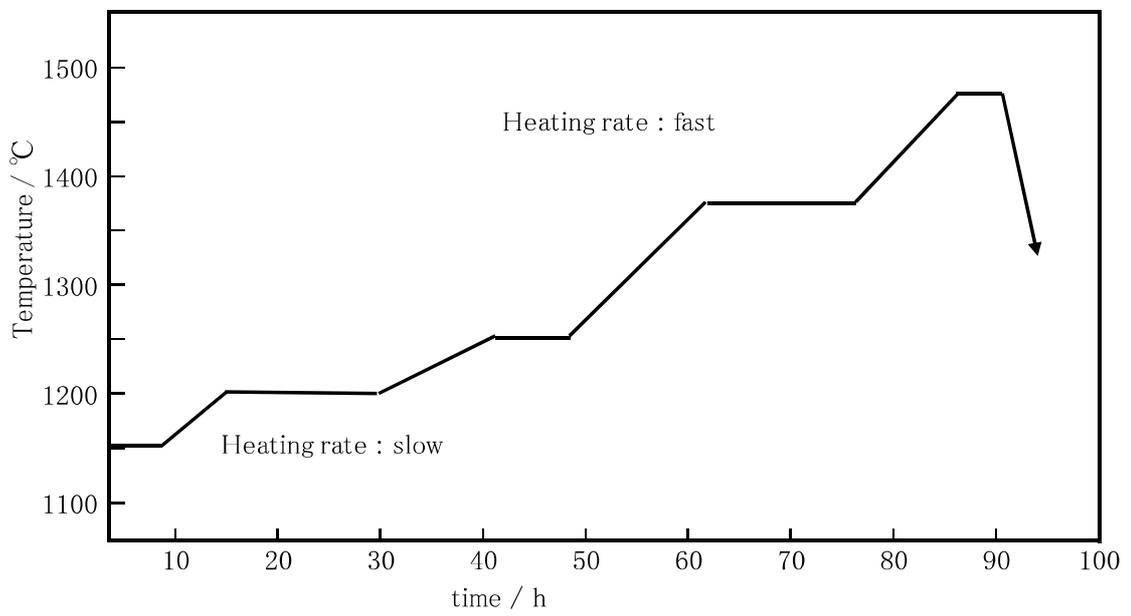


Fig. 2-3-11 The heating pattern of high purity silicon metal nitridation (One case).

2-3-4 まとめ

今回、高 α 分率の Si_3N_4 粉を商業的規模で生産できる原料条件、窒化条件、昇温パターンを検討するために工業用金属 Si と高純度金属 Si を出発原料に用い、窒化の基礎実験を行い、夫々の窒化反応速度を表式化した結果、次のことがわかった。

(1) 工業用金属 Si の窒化反応

工業用金属 Si の窒化は、 1100°C 付近から始まり、完全窒化には 1400°C まで加熱する必要があった。また、触媒 CaF_2 が増えると活性化エネルギーが低くなる傾向にあり、窒化を促進した。低温域での窒化反応は非常に緩やかであり、従来の研究結果通り、Si 粒子を覆っている SiO_2 皮膜が窒化を妨害していた。高温域では窒化速度は非常に速かった。従って、高 α 分率の Si_3N_4 粉末を得るには低温域では、時間をかけて窒化を行い、窒化の起点を多く発生させた後に高温域に移り、短時間で完全窒化する昇温パターンが適切である。

(2) 高純度金属 Si の窒化反応

高純度金属 Si の窒化に於いても窒化に供する金属 Si の表面を覆っている SiO_2 皮膜が原因で N_2 雰囲気下並びに低 P_{N_2} 分圧下の N_2+H_2 雰囲気下では、窒化は進まなかった。しかし、適切な P_{N_2} 雰囲気下(例えば、 $\text{N}_2=75 \text{ vol}\%$, $\text{H}_2=25 \text{ vol}\%$)であれば、 H_2 が金属 Si の表面を覆っている SiO_2 皮膜の除去に働き、窒化反応を促進させた。高純度 Si を用い、高 α 分率の Si_3N_4 粉末を得るには出来るだけ低温域で窒化を行った後、高温域では短時間で完全窒化する昇温パターンが望ましいことがわかった。また、 N_2+H_2 雰囲気下で合成された Si_3N_4 塊には全て Si_3N_4 の針状晶が含まれていた。

以上より、窒化に供する工業用金属 Si, 高純度金属 Si 両者とも、金属 Si の表面を覆っている SiO_2 皮膜の除去が窒化促進には重要である。

今後、金属 Si 直接窒化法による高品質 Si_3N_4 粉末の作製に於いて、上記説明した SiO ガス種による気相反応にも注目し、更に、Si-O-N 系内の熱力学的な考察を加え、ハロゲン化ケイ素法の特徴である粒度調整が可能な Si_3N_4 粉に近づけられる研究に取り組む。

2-3-5 参考文献

- 1) 猪俣吉三, 上村揚一郎, *J. ceram. Soc. Jpn.*, **83**, 244-248 (1975).
- 2) 猪股吉三, *J. ceram. Soc. Jpn.*, **83**, 497-499 (1975).

- 3) 長谷川安利, 猪股吉三, 木島一倫, 松山辰夫, *J. ceram. Soc. Jpn.*, **85**, 83-90 (1977).
- 4) 関八千穂, 門田正, 近藤 功, 植月倫夫, *J. ceram. Soc. Jpn.*, **94**, 498-505 (1986).
- 5) “金属・無機材料” 科学技術庁金属材料技術研究所・無機材質研究所研究開発資料, 財団法人科学技術広報財団, 403-421, (1977).
- 6) 林卓, 牛田弘, 斎藤肇, 平野真一, *J. ceram. Soc. Jpn.*, **95**, 278-283 (1987).
- 7) 東伸行, 山田留, 桑原千三, *J. ceram. Soc. Jpn.*, **86**, 418-424 (1978).
- 8) 井本立也編集, “反応工学計算” 朝倉書店, 60-69 (1963).
- 9) NIST (米国立標準技術研究所) **JANAF** Thermochemical Tables, <https://janaf.nist.gov/janaf4pdf.html> (2021.12.10)

2-4 Si₃N₄粉末の高品質化研究(I)

-金属ケイ素直接窒化法による粒子形態制御した窒化ケイ素超微細粉の作製-

2-4-1 はじめに

Si₃N₄セラミックスは構造材料としてエンジン回りのグローブプラグ、ターボチャージャーローターなどから検討が始まり、近年ではベアリング用ボール、半導体素子基板などにも使用され、その応用範囲は広がっている¹⁾。一方、Si₃N₄の研究は1970年代から欧米を中心に始まり、日本では1978年に国の研究プロジェクトとして取り上げられ、大きな成長を遂げ、複数の国内企業で市販されている²⁾。

Si₃N₄セラミックスの原料を合成するプロセスは金属Si直接窒化法、SiO₂還元法とハロゲン化ケイ素法が知られている。ハロゲン化ケイ素法から得られるSi₃N₄粉末は気相反応であることより、粒状の結晶であり、焼結体特性に影響を及ぼす高純度、高 α 分率、適切な粒度調整が容易である^{3,4)}。その結果、ハロゲン化ケイ素法はSi₃N₄セラミックスの原料作製では主要な方法になった。一方、金属Si直接窒化法から得られるSi₃N₄粉末は金属SiにN₂が拡散する固気反応であるため、生成するSi₃N₄は反応焼結のように塊状となるので、Si₃N₄粉末を作製するにはボールミルなどで粉砕する必要がある。そのため、粉砕過程において不純物の混入、粗大粒子、酸化などの課題が生じ、Si₃N₄セラミックスの原料作製における金属Si直接窒化法の位置付けは低かった。この方法で作製したSi₃N₄はN₂による拡散で生成するため、大半が小さな多結晶の集合体となっている。

最近、単結晶・多結晶Si屑を出発原料とした高純度のSi₃N₄粉末が販売され始めた^{5,6)}。金属Si直接窒化法はハロゲン化ケイ素法のプロセスと比較し、一度に大量のSi₃N₄を生産できるので、コスト的に有利なプロセスであると言われている。従って、高純度で安価な単結晶・多結晶Si屑を窒化した高純度Si₃N₄粉末をベースに超微粉化、粒度調整技術などが達成されれば、ハロゲン化ケイ素法の市場の一部を代替する可能性も高い。

金属Siの窒化については、多くの研究が報告されている。主なものとして、金属Si表面に形成されたSi₃N₄皮膜の亀裂・剥離によるN₂拡散の促進、金属不純物の添加による金属Siの低融点化でN₂拡散が促進するなどの窒化反応機構が報告されている^{7,8)}。金属Siの反応焼結においては、金属Si表面のSiO₂をH₂で除去することによる窒化促進、金属Si表面のSiO₂が高温下でSiO(g)として取り除かれることによる窒化

促進などが報告されている^{9),10)}。

この金属 Si 表面の SiO_2 が $\text{SiO}(\text{g})$ として飛散していく現象に着目し、その Si 含有気相種を利用した気相反応により、Si 原料供試体の空隙に微細な自形晶 Si_3N_4 を多量に析出させることができれば、金属 Si 直接窒化法の欠点である粉砕過程で生じる粗大粒子、酸化などの課題が解消され、粉体特性の向上・多様化に繋がると考えた。例えば、Si 原料供試体の空隙に微細な針状晶が析出すると、微細な針状晶を含んだ Si_3N_4 塊を粉砕することによる超微粉化、また、微細な粒状晶が析出すると、粉砕による粒度調整ではなく、微細な粒状晶を主体とした build up 的な粒度調整が達成できると考えた。気相法から析出する固体の形態は過飽和度に影響を受けるので、 $\text{SiO}(\text{g})$ を $\text{Si}(\text{g})$ に還元することができれば析出 Si_3N_4 の形態も変化するのではないかと考えた¹¹⁾。事実、金属 Si 直接窒化法による気相反応は金属 Si の窒化メカニズムの研究に於いて、 $\text{SiO}(\text{g})$ 、 $\text{Si}(\text{g})$ と N_2 の反応による針状晶が析出する報告もある^{12),13)}。

本章では、この $\text{SiO}(\text{g})$ に注目し、金属 Si 直接窒化法の固気反応に $\text{SiO}(\text{g})$ を利用した気相反応を付与させた Si_3N_4 の合成研究を調査したが、このような気相法を取り入れた金属 Si 直接窒化法の研究はほとんど報告されていない。従って、Si 原料供試体に SiO_2 を積極的に添加し、 $\text{SiO}(\text{g})$ の生成、更には $\text{SiO}(\text{g})$ から $\text{Si}(\text{g})$ への還元なども試みて、Si 原料供試体の空隙に気相法による微細な針状晶又は粒状晶の形態を持つ Si_3N_4 塊の合成並びにそれら多孔質 Si_3N_4 塊を粉砕することによる超微細粉の Si_3N_4 粉末及び粒状化された Si_3N_4 粉末を作製することを検討した^{14),15),16)}。

2-4-2 実験方法

(1) $\text{SiO}(\text{g})\text{-N}_2\text{-NH}_3$ 雰囲気下の多孔質 Si_3N_4 塊の作製実験と粉体・焼結体評価

① 多孔質 Si_3N_4 塊の作製実験

金属 Si 純度 99.98 mass%，粒度 88 μm 下の金属 Si 粉末 100 重量部に対し、 α 分率 90% で比表面積 $20\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ の Si_3N_4 粉末 15~18 重量部、比表面積 $200\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ の SiO_2 粉末を 1~5 重量部の割合から成る混合粉末を出発原料とした。Si 原料供試体のかさ密度は $\text{N}_2\text{-NH}_3$ の拡散、Si 同志の焼結防止と $\text{SiO}(\text{g})$ の飛散防止を目的に $1.0\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以下に調整し、Si 原料供試体の形状は $150\times 150\times 20\text{ t}$ とした。窒化条件は 2-3 章の高純度 Si の窒化反応による温度・時間別の窒化率のシミュレーション結果を参考に NH_3 の完全分解を想定した H_2 含有率 25 vol% の $\text{N}_2\text{-NH}_3$ 雰囲気下、1150~1450 $^\circ\text{C}$ の温度域で昇温速度を毎時 10 $^\circ\text{C}$ 以下に制御し、多孔質 Si_3N_4 塊を作製した。得られた多孔質 Si_3N_4 塊は X 線回折、SEM で生成物の同定、 α 分率の測定と形態観

察を行った。

また、出発原料に Si_3N_4 粉末を添加する理由は窒化初期に於ける急激な反応を抑制することによる $\alpha \rightarrow \beta$ 相の転移を防止するためである。また、昇温速度を毎時 10°C 以下に制御する理由も急激な反応による $\alpha \rightarrow \beta$ 相の転移を防止するためである。尚、実験装置は 2-3 章の図 2-3-1 の箱型炉を用いた。

② 粉体評価

その後、多孔質 Si_3N_4 塊は粗砕・中砕機により 0.2 mm 下に粉砕した。 0.2 mm 下の粉砕物については比表面積を測定した。続いて、 1 L のボールミルに 0.2 mm 下の粉砕品 50 g , 10ϕ の Si_3N_4 ボール 0.5 L , $1,1,1$ -トリクロロエタン 100 g を入れ、 20 時間粉砕し、ろ過、乾燥後、 1 時間の解砕を行い、焼結原料用 Si_3N_4 粉末を得た。得られた Si_3N_4 粉末は α 分率、比表面積を測定した。

③ 焼結体評価

次に、この Si_3N_4 粉末に平均粒子径 $1.3\ \mu\text{m}$ の Y_2O_3 と平均粒子径 $1.4\ \mu\text{m}$ の Al_2O_3 をそれぞれ $5\text{ mass}\%$, $2\text{ mass}\%$ を添加し、 $1,1,1$ -トリクロロエタンを加えて、 4 時間ボールミルで湿式混合した。乾燥後、 $100\text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ の成形圧で $6\times 10\times 60\text{ mm}$ 形状に金型成形した後、 $2700\text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ の成形圧で CIP 成形し、これらの成形体をカーボンルツボに入れ、 N_2 ガス雰囲気中、各種条件にて焼結した。得られた焼結体は研削後、相対密度と常温 3 点曲げ強度を測定した。

(2) $\text{SiO}(\text{g})$ - $\text{CaF}_2(\text{g})$ - N_2 - NH_3 雰囲気下の多孔質 Si_3N_4 塊の作製実験と粉体・焼結体評価

① 多孔質 Si_3N_4 塊の作製実験

金属 Si 純度 $99.98\text{ mass}\%$, 粒度 $88\ \mu\text{m}$ 下の金属 Si 粉末 100 重量部に対し、 α 分率 90% で比表面積 $20\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ の Si_3N_4 粉末 10 重量部の混合粉末を出発原料とした。Si 原料供試体のかさ密度は N_2 - NH_3 の拡散、Si 同志の焼結防止と $\text{SiO}(\text{g})$ の飛散防止を目的に $1.0\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以下に調整し、Si 原料供試体の形状は $150\times 150\times 20\text{ t}$ とした。窒化条件は 2-3 章の高純度 Si の窒化反による温度・時間別の窒化率のシミュレーション結果を参考に NH_3 の完全分解を想定した H_2 含有率 $10\sim 50\text{ vol}\%$ の N_2 - NH_3 雰囲気下、 $1150\sim 1450^\circ\text{C}$ の温度域で昇温速度を毎時 10°C 以下に制御し、多孔質 Si_3N_4 塊を合成した。

また、窒化に際し、Si よりも酸素親和力が大である金属を含むガス、例えば $\text{CaF}_2(\text{s})$ を 1200°C に設定されている別の電気炉に充填し、Ar ガスを同伴させて $\text{CaF}_2(\text{g})$ として

窒化炉に導入しながら Si(g)による窒化を想定した多孔質 Si₃N₄ 塊を合成した。尚、CaF₂(g)を導入する装置は2-3章の図2-3-3の管状炉を用いた。得られた多孔質 Si₃N₄ 塊は X 線回折, SEM で生成物の同定, α 分率の測定と形態観察を行った。

② 粉体評価

その後、多孔質 Si₃N₄ 塊は粗砕・中砕機により 0.2 mm 下に粉砕した。更に、1 L のボールミルに 0.2 mm 下の粉砕品 50 g, 4 φ の Fe ボール 0.5 L, 水 100 g を入れ、20 時間湿式粉砕後、HCl と HF で酸処理し、ろ過・乾燥・解砕を行い、焼結原料用 Si₃N₄ 粉末を得た。得られた Si₃N₄ 粉末は酸素、平均粒子径、0.2 μm 下の重量、Fe+Al+Ca の含有量を測定した。

③ 焼結体評価

次に、この Si₃N₄ 粉末に平均粒子径 1.3 μm の Y₂O₃ と平均粒子径 1.4 μm の Al₂O₃ と平均粒子径 1.2 μm の MgO をそれぞれ 5 mass%, 2 mass%, 3 mass% を添加し、1,1,1-トリクロルエタンを加えて、4 時間ボールミルで湿式混合した。乾燥後、100 kg・cm⁻² の成形圧で 6×10×60 mm 形状に金型成形した後、2700 kg・cm⁻² の成形圧で CIP 成形し、これらの成形体をカーボンルツボに入れ、N₂ ガス雰囲気中、各種条件にて焼結した。得られた焼結体は研削後、相対密度と常温 3 点曲げ強度を測定した。

尚、各種測定値は次の方法によった。

- (1) 酸素(mass%):LECO 社製 TC-136 型 O/N 同時分析計
- (2) 比表面積(m²・g⁻¹):湯浅アイオニクス社製カウンターソープ Jr BET1 点法
- (3) 粒子径(μm):堀場製作所製 CAP-700
- (4) 生成物の同定:理学電機社製ガイガーフラックス RAD-ⅡB 型の X 線回折
- (5) α 分率(%):理学電機社製ガイガーフラックス RAD-ⅡB 型の X 線回折
- (6) 金属不純物(Fe, Al, Ca):JIS-G-1322
- (7) 相対密度(%):アルキメデス法
- (8) 3 点曲げ強度(MPa):島津製作所製オートグラフ AG-2000A 型

2-4-3 結果と考察

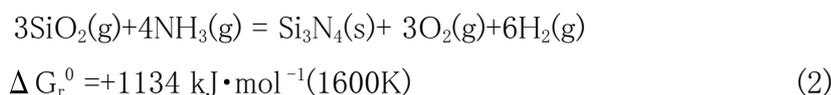
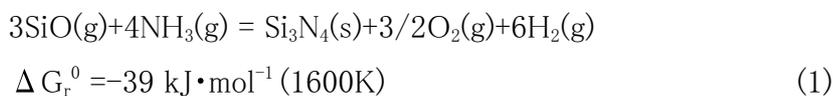
(1) SiO(g)-N₂-NH₃ 雰囲気下で作製された多孔質 Si₃N₄ 塊の粉体・焼結体評価

現行の固気反応主体の金属 Si 直接窒化法の Si₃N₄ 粉末は微細な多結晶からなる多孔質 Si₃N₄ 塊を粉砕して作製されるが、粉砕プロセスによる微粉化は比表面積の指標で示せば 10 m²・g⁻¹ 程度が限界である。本研究では前述した窒化時に金属 Si 表面の SiO₂ が SiO(g) として飛散していく現象に着目し、その Si 含有気相種を利用した気

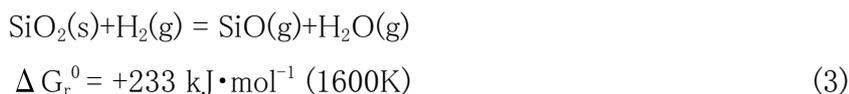
相反応により針状晶の Si_3N_4 を多量に析出させることができれば、その細かな針状晶を含んだ Si_3N_4 塊を粉砕することにより超微粉化は達成されたと考えた。

図 2-4-1(a)には金属 Si 純度 99.98 mass%の金属 Si 粉末と α 分率 90 %で比表面積 $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ の Si_3N_4 粉末の混合粉末に比表面積 $200 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ の SiO_2 粉末を配合し、Si 原料供試体のかさ密度を $0.7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ に調整後、 N_2 - NH_3 雰囲気下 (NH_3 の完全分解を想定した H_2 含有量 25 vol%), O_2 含有量 10^{-3} vol%で作製した多孔質 Si_3N_4 塊の代表的な SEM 写真を示す。全ての試料で Si は認められず、多量の針状微細結晶の Si_3N_4 が観察された。この析出の反応機構は(1)式に示す Si の気相種 $\text{SiO}(\text{g})$ が $\text{NH}_3(\text{g})$ と反応したものと推察している。多くの Si 含有気相種の中でこの $\text{SiO}(\text{g})$ が優先する理由は Si-O-N 系の Si 含有気相種の平衡分圧を図 2-4-2 に 1 例を示すが、窒化領域において P_{SiO} の平衡分圧が高いことによる¹⁷⁾。また、 P_{SiO_2} の平衡分圧も高いが、(2)式の標準自由エネルギーの変化量よりこの反応は起こりづらいと判断した。

尚、熱力学的考察は JANAF の熱力学的データ¹⁸⁾から算出した化合物の標準生成自由エネルギー (ΔG_f^0) の値を用い計算した各反応式の標準自由エネルギーの変化量 (ΔG_r^0) から推察した。



また、 $\text{SiO}(\text{g})$ の生成については NH_3 から解離した H_2 による金属 Si 表面の SiO_2 の還元と不可避免的に炉内に存在する O_2 による金属 Si の酸化の(3), (4) 式が考えられるが、両式の標準自由エネルギーの変化量から考えると(4)式の方が起こり易いのではないかと考えている。



SiO_2 の添加については、図 2-4-2 に示されているように平衡分圧 P_{SiO} が高いことよ

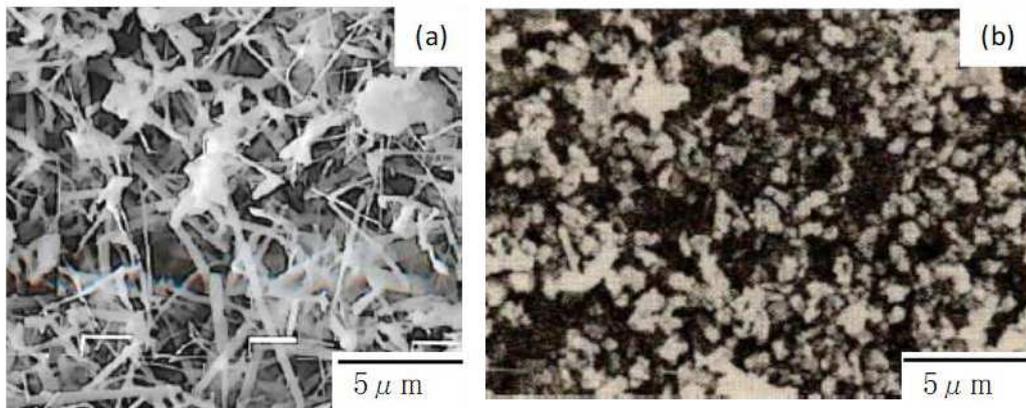


Fig. 2-4-1 SEM images of porous Si_3N_4 ingots. (a) is porous Si_3N_4 ingots obtained by nitriding with SiO_2 in the temperature of 1150°C to 1450°C under $\text{N}_2\text{-NH}_3$ atmosphere. (b) is porous Si_3N_4 ingots obtained by introducing CaF_2 gas into $\text{N}_2\text{-NH}_3$ atmosphere in the temperature of 1150°C to 1450°C .

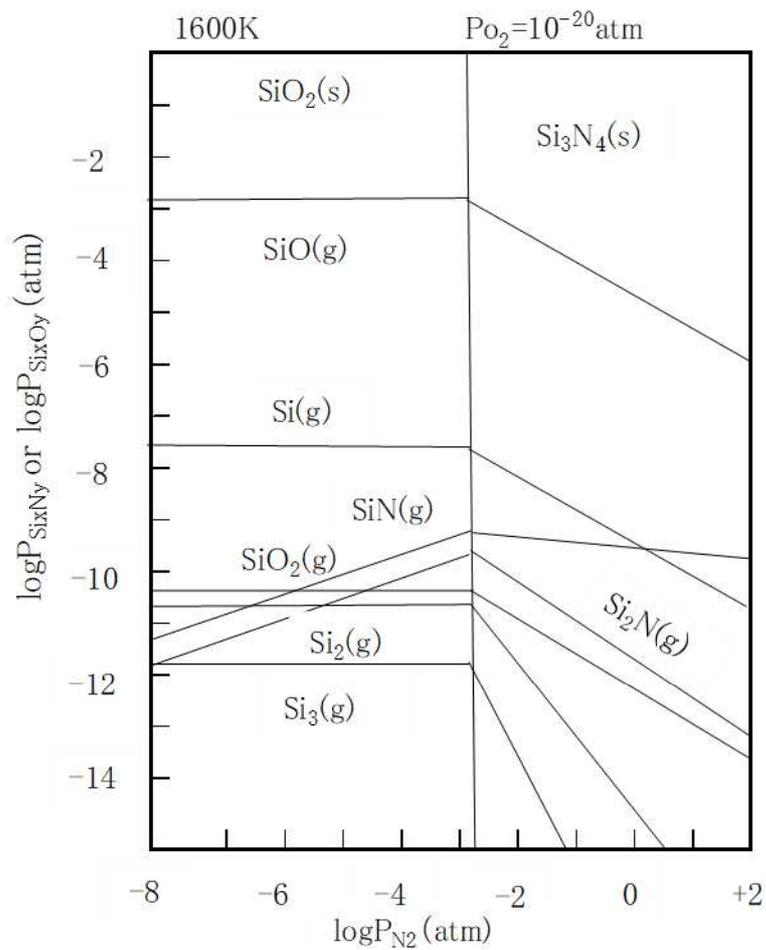


Fig. 2-4-2 Equilibrium partial pressure of Si-containing gas phase species in Si-O-N system.

り、窒化時に Si 原料供試体の空隙に SiO(g)を多量に発生させることが大きな目的である。上述したように SiO(g)-N₂-NH₃ 雰囲気下の Si 原料供試体の空隙においては、NH₃(g)の供給を受けつつ、O₂を循環させながら SiO(g)の生成と SiO(g)と NH₃(g)の反応による針状晶の Si₃N₄が析出していると考えている。

表 2-4-1 には針状微細結晶 Si₃N₄を含んだ多孔質 Si₃N₄塊を粉砕して得られた Si₃N₄粉末の粉体特性を示す。0.2 mm 下の比表面積でも市販品の比表面積を越えている。粉砕された針状微細結晶の Si₃N₄片が比表面積向上に大きく影響していると考えている。全ての試料で 25 m²・g⁻¹以上の比表面積を有する超微粉の Si₃N₄粉末が得られた。

表 2-4-2 には超微粉 Si₃N₄粉の Y₂O₃-Al₂O₃系焼結助剤を用いた焼結体特性を示す。超微粉 Si₃N₄粉末に含まれる微粉領域の Si₃N₄粉末が低温で焼結助剤相に溶解し、それが核となり焼結が進み、1550°Cでも焼成可能となり常温強度も 800 MPa 以上を実現した。

(2) SiO(g)-CaF₂(g)-N₂-NH₃ 雰囲気下で作製された多孔質 Si₃N₄塊の粉体・焼結体

評価

Si₃N₄粉末の粒度調整は前述した気相反応による針状微細結晶の Si₃N₄を粒状晶の形態に変化させることができれば、粉砕による粒度調整ではなく、粒状晶を主体とした build up 的な粒度調整が達成できると考えた。

図 2-4-1(b)には金属 Si 純度 99.98 mass%の金属 Si 粉末と α 分率 90 %で比表面積 20 m²g⁻¹の混合粉末を用い、Si 原料供試体のかさ密度を 0.7 g・cm⁻³に調整後、N₂-NH₃ 雰囲気下(NH₃の完全分解を想定した H₂含有量 25~50 vol%), O₂含有量 10⁻³ vol%の条件で窒化に際し、Si よりも酸素親和力が大である Ca 源のガス種、例えば CaF₂(s)を 1200°Cに設定されている管状炉に充填し、Ar ガスを同伴させて CaF₂(g)として窒化炉に導入しながら合成した多孔質 Si₃N₄塊の代表的な SEM 写真を示す。全ての試料で Si は認められず、多量の粒状微細結晶の Si₃N₄が観察された。

尚、CaF₂ガスは(5)式の反応式から Si(g)1 mol に対し CaF₂(g)1 mol が必要であるが、窒化は一度で行われないので、それ以下で十分である。後述するが、CaF₂ガスは Si 原料供試体の空隙で循環していると思われるので、わずかな量で良いのではないかと考えている。

粒状微細結晶 Si₃N₄の析出反応機構は下記に示す化学反応式を想定した。(5)式の反応は標準自由エネルギーの変化量から考えて起こりづらいと考えたが、実際、排出

Table 2-4-1 The powder properties of Si_3N_4 obtained by milling porous Si_3N_4 ingots with fine needle Si_3N_4 crystals.

Sample	Particle size of Si	Si_3N_4	SiO_2	Nitriding atmosphere		Morphology	Specific surface area	α -phase content
	/ μm			/ weight part	H_2 / vol%			
1	<44	18	3	25	10^{-3}	needle	27	90
4	<88	15	3	25	10^{-3}	needle	28	91
7	<88	18	4.5	25	10^{-3}	needle	27	93
SN-9FWS (Commercial Si_3N_4 powder: Si metal nitridation method)							11	91
SN-E10 (Commercial Si_3N_4 powder: Si imide decomposition method)							9~13	>95

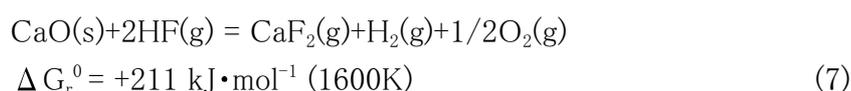
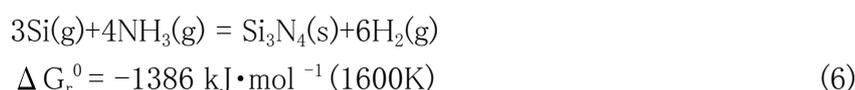
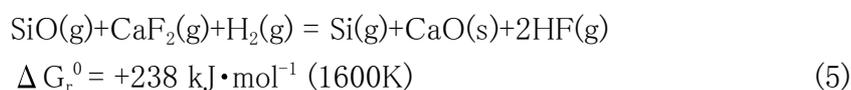
Bulk density of porous Si raw material specimen : 0.7.

Table 2-4-2 The properties of sintered Si_3N_4 made from Si_3N_4 powders obtained by milling porous Si_3N_4 ingots with fine needle Si_3N_4 crystals.

Sample	Specific surface area	α -phase content	Sintering Temperature	Relative density	σ_{RT}
	/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	/ %	/ $^{\circ}\text{C}$	/ %	/ Mpa
1	27	90	1550	94	820
4	28	91	1550	93	900
7	27	93	1600	96	950

σ_{RT} : Bending strength at room temperature.

系の配管などに HF ガスによる腐食が激しかったことより右への反応は進んでいると考えている。



また、多孔質 Si_3N_4 塊に CaO が検出されていないことより、 $\text{SiO(g)}-\text{CaF}_2\text{(g)}-\text{N}_2-\text{NH}_3$ 雰囲気下の Si 原料供試体の空隙においては、 $\text{NH}_3\text{(g)}$ の供給を受けつつ、 $\text{O}_2\text{(g)}$ 、 HF(g) 、 $\text{CaF}_2\text{(g)}$ 、 $\text{H}_2\text{(g)}$ を循環させながら SiO(g) 、 Si(g) の生成と Si(g) と $\text{NH}_3\text{(g)}$ の反応により、粒状晶の Si_3N_4 が析出していると考えている。

表 2-4-3 には粒状微細結晶の Si_3N_4 を含んだ Si_3N_4 塊を粉砕して得られた Si_3N_4 粉末の特性を示す。この粒状微細結晶 Si_3N_4 を含む Si_3N_4 塊は酸素を含まない $\text{Si(g)}-\text{NH}_3$ 雰囲気下で Si_3N_4 を析出していること並びに粉砕ではなく解砕であることより低酸素で微粉末の少ない粒状の Si_3N_4 粉末が得られたと推察している。

表 2-4-4 には低酸素で微粉末の少ない粒状の Si_3N_4 粉の $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$ 系焼結助剤を用いた焼結体特性を示す。この低酸素で微粉末の少ない粒状の Si_3N_4 粉末を $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$ 系焼結助剤下で焼成したものは 1200°C で高温強度 800 MPa 以上を実現した。この理由については低酸素が故に焼結助剤が形成する液相への Si_3N_4 粉末の溶解度が低下し、不均一核が生成し、その結果、異常とも思われるアスペクト比の高い β 柱状晶が生成し強度を高めたと考えている。

(3) 雰囲気による形態制御

以上のように金属 Si 直接窒化法の固気反応に SiO(g) をベースにした気相反応を付与することができた。気相反応により析出する Si_3N_4 の形態は $\text{SiO(g)}-\text{N}_2-\text{NH}_3$ 雰囲気下では針状微細結晶、 $\text{SiO(g)}-\text{CaF}_2\text{(g)}-\text{N}_2-\text{NH}_3$ 雰囲気下では粒状微細結晶であった。この結晶形態の変化は Si 原料供試体内の空隙の SiO(g) と Si(g) の分圧に影響しているのではないかと考えている。表 2-4-5 に両雰囲気から想定される SiO(g) 、 Si(g) と $\text{NH}_3\text{(g)}$ と $\text{N}_2\text{(g)}$ による反応式の熱力学的データを示しているが、この結果から $\text{SiO(g)}-\text{CaF}_2\text{(g)}-\text{N}_2-\text{NH}_3$ 雰囲気下の反応式の方が Si(g) 、 SiO(g) の分圧が高いことが推察される。従って、 $\text{SiO(g)}-\text{CaF}_2\text{(g)}-\text{N}_2-\text{NH}_3$ 雰囲気下では Si_3N_4 の過飽和度が高くなり、Si 原

Table 2-4-3 The powder properties of Si₃N₄ obtained by milling porous Si₃N₄ ingots with fine granular Si₃N₄ crystals.

Sample	Particle size of Si	Si ₃ N ₄ / Weigh part	Nitriding atmosphere		Morphology	Oxygen	Fe+Al+Ca / mass ppm	Specific surface area / m ² ·g ⁻¹	α-phase content
	/ μm		H ₂ / vol%	O ₂ / vol%		/ mass%			/ %
1	<88	10	35	10 ⁻³	Granular	0.42	315	8	90
2	<88	10	50	10 ⁻³	Granular	0.60	305	12	91
4	<88	10	25	10 ⁻³	Granular	0.40	300	7	90
5	<88	10	10	10 ⁻³	Granular	0.40	305	7	91
SN-9FWS(Commercial Si ₃ N ₄ powder:Si metal nitridation method)						0.80	2060	11	91
SN-E10(Cmmmercial Si ₃ N ₄ powder:Si imide decomposition method)						<2.0	<12	9~13	>95

Bulk density of porous Si raw material specimen : 0.7.

Table 2-4-4 The properties of sintered Si₃N₄ made from Si₃N₄ powders obtained by milling porous Si₃N₄ ingots with fine granular Si₃N₄ crystals.

Sample	Oxygen	Particle diameter / μm	Specific surface area / m ² ·g ⁻¹	Fe+Al+Ca / mass ppm	α-phase content / %	Sintered body properties		
	/ %					Relative density / %	σ _{RT}	σ ₁₂₀₀ / Mpa
1	0.42	0.55	8	315	90	98	980	890
2	0.60	0.53	12	305	91	98	950	820
4	0.40	0.72	7	300	90	98	900	805

Sintering condition : at 1750°C temperature for 4h under pressureless sintering.

σ_{RT} : Bending strength at room temperature.

σ₁₂₀₀: Bending strength at 1200°C temperature.

Table 2-4-5 Standard free energy of Si₃N₄ produced by the reaction of Si-containing gas phase species and NH₃ or N₂ gas phases.

Atmosphere	Chemical reaction equations	ΔG_r^0 (kJ·mol ⁻¹ , at 1600K)
SiO(g)-N ₂ -NH ₃	3SiO(g)+4NH ₃ (g)=Si ₃ N ₄ (s)+3/2O ₂ (g)+6H ₂ (g)	-39
	3SiO(g)+2N ₂ (g)=Si ₃ N ₄ (s)+3/2O ₂ (g)	490
SiO(g)-CaF ₂ (g)-N ₂ -NH ₃	3Si(g)+4NH ₃ (g)=Si ₃ N ₄ (s)+6H ₂ (g)	-1386
	3Si(g)+4N ₂ (g)=Si ₃ N ₄ (s)	-860

料供試体の空隙内の気相中に微粒子が発生し、その後の付着成長により粒状晶が析出したのではないかと推察している。一方、 $\text{SiO}(\text{g})\text{-N}_2\text{-NH}_3$ 雰囲気下では $\text{SiO}(\text{g})$ の分圧が低く、 Si_3N_4 の過飽和度も低いことが予想され、未反応 Si の固体表面上に針状晶が析出したのではないかと考えている。今後、この形態変化については議論を深めていく必要がある。本研究の $\text{SiO}(\text{g})$ をベースとした気相反応を付与した新しい金属 Si 直接窒化法の模式図を図 2-4-3 に示す。今後、金属 Si 直接窒化法において気相反応による Si_3N_4 の形態制御の研究が進めば、 Si_3N_4 の粉体特性が更に向上すると考えている。

2-4-4 まとめ

金属 Si 直接窒化法において、高純度金属 Si を原料とし、Si 原料供試体のかさ密度を $1.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以下に調整後、 $\text{N}_2\text{-NH}_3$ 雰囲気下 (NH_3 の完全分解を想定した H_2 含有率 25~50 vol%)、1150~1450°C の窒化領域の昇温速度を毎時 10°C 以下で窒化するに際し、1) 金属 Si に SiO_2 の添加又は 2) $\text{N}_2\text{-NH}_3$ 雰囲気に $\text{CaF}_2(\text{g})$ を導入することにより、Si 原料供試体の空隙に $\text{SiO}(\text{g})$ または $\text{Si}(\text{g})$ と $\text{NH}_3(\text{g})$ 、 $\text{N}_2(\text{g})$ との気相反応により Si_3N_4 の自形晶を析出させる新しい金属 Si 直接窒化法を開発した。 Si_3N_4 形態の違いによる粉体と焼結体特性を以下に示す。

(1) $\text{SiO}(\text{g})\text{-N}_2\text{-NH}_3$ 雰囲気下で作製された多孔質 Si_3N_4 塊の粉体・焼結体特性

金属 Si 直接窒化法において、金属 Si 表面に存在する酸化物、添加した SiO_2 、炉内に不可避免的に存在する O_2 による金属 Si の酸化を起源とする $\text{SiO}(\text{g})$ と $\text{NH}_3(\text{g})$ の気相反応により針状晶の Si_3N_4 が Si 原料供試体の空隙に析出した。その微細な針状晶を含む多孔質 Si_3N_4 塊を粉砕し、 $25 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 以上の比表面積を有する超微細粉の Si_3N_4 粉末を得た。この Si_3N_4 粉末は $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系焼結助剤下 1550°C でも焼成可能となり、その Si_3N_4 焼結体の常温強度は 820 MPa を達成した。

(2) $\text{SiO}(\text{g})\text{-CaF}_2(\text{g})\text{-N}_2\text{-NH}_3$ 雰囲気下で作製された多孔質 Si_3N_4 塊の粉体・焼結体特性

上記 $\text{SiO}(\text{g})$ を Si より酸素親和力が大である金属 Ca 源の $\text{CaF}_2(\text{g})$ により、 $\text{SiO}(\text{g})$ を $\text{Si}(\text{g})$ に還元し、続いて $\text{NH}_3(\text{g})$ との気相反応で粒状晶の Si_3N_4 が Si 原料供試体の空隙に析出した。その粒状晶を含む多孔質 Si_3N_4 塊を粉砕し、粒状微細結晶で 0.5 mass% 程度の低酸素 Si_3N_4 粉末を得た。この Si_3N_4 粉末を $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系焼結

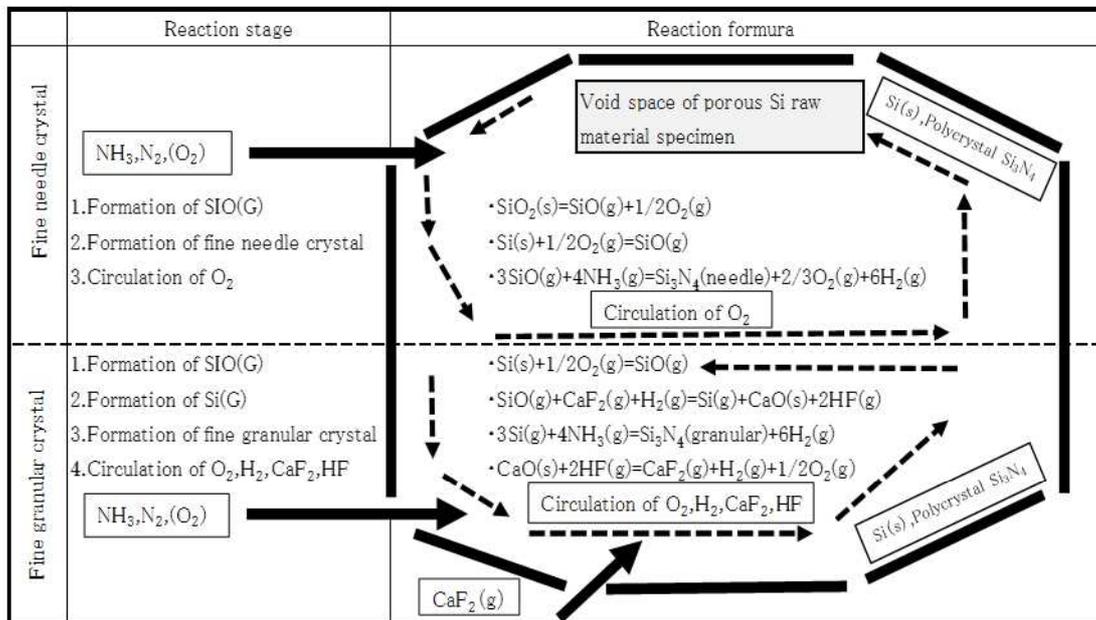


Fig. 2-4-3 Schematic diagram of morphology control in new silicon metal nitridation method with gas – phase reaction in addition to solid – gas reaction.

助剤下 1750°Cで焼成した Si₃N₄ 焼結体の 1200°Cの高温強度は 800 MPa 以上を達成した。

2-4-5 文献

- 1) 高坂祥二, セラミックス, **47**, 1, 7-11 (2012).
- 2) 奥田博, 精密機械, **48**, 9, 9-15 (1982).
- 3) 島村常夫, 神徳泰彦, 粉体と工業, **21**, 8, 36-46 (1989).
- 4) 中村美幸, 倉成洋三, 今村保夫, ”窒化珪素セラミックス“ 内田老鶴圃, 27-42 (1987).
- 5) 信濃電気精錬(株), http://www.shinano-sic.co.jp/pdf/SSN_j.pdf (2022.01.10)
- 6) ラックデザイン(株),
<https://www.ipros.jp/product/detail/2000555362> (2022.01.10)
- 7) 猪股吉三, 上村揚一郎, *J. ceram. Soc. Jpn.*, **83**, 244-248 (1975).
- 8) 長谷川安利, 猪股吉三, 木島弑倫, 松山辰夫, *J. ceram. Soc. Jpn.*, **85**, 83-90 (1977).
- 9) 関 八千穂, 門田正胤, 近藤功, 植月倫夫, *J. ceram. Soc. Jpn.*, **94**, 498-504 (1986).
- 10) H. Kim, Y. PARK, J. KIM, J.LEE, J. Wooug KO, H. KIM, S. BAEK, I. SEO, *J. ceram. Soc. Jpn.*, **124**, 192-196 (2016).
- 11) 加藤昭夫, セラミックス, **19**, 116-121 (1984).
- 12) 新見彰夫, 小池淳一, 木村彰一, 丸山公一, 及川 洪, *J. ceram. Soc. Jpn.*, **104**, 662-667 (1996).
- 13) S. M. BOYER and A. J. MOULSON, *J. Mater. Sci.*, **13**. 1637-1646 (1978).
- 14) 特公平 5-55443.
- 15) 特開平 2-225304.
- 16) 中村美幸, 麻川明俊, 北風 嵐, 小松隆一, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **30**, 83-88 (2023).
- 17) 山口明良, 耐火物, **3**, 46-52 (1987).
- 18) NIST (米国立標準技術研究所) JANAF Thermochemical Tables,
<https://janaf.nist.gov/janaf4pdf.html> (2021.12.10).

2-5 Si₃N₄粉末の高品質化研究(Ⅱ)

-金属ケイ素直接窒化法で作製した多孔質窒化ケイ素塊への高温熱処理が形態変化と粉体特性に及ぼす影響-

2-5-1 はじめに

1970年代から発電効率を目指したガスタービンブレードなどに高温強度、耐摩耗性などの優れた特性をもつ Si₃N₄, SiC などの焼結体が世間の注目を集め、粉末の合成、焼結体、成型、評価、部品化などの研究が盛んに行われ、自動車分野において Si₃N₄製のグロープラグ、ターボチャージャーなどが実用化された¹⁾。

Si₃N₄粉末の合成方法には、金属 Si 直接窒化法、シリカ還元法、イミド分解法、燃焼法などが知られているが、高純度と粒度が揃っている観点からイミド分解法の粉末が原料粉末としては優れていると言われている²⁾⁻⁵⁾。イミド熱分解法は SiCl₄と NH₃からシリコンジイミド(Si(NH)₂)を合成し、熱分解して Si₃N₄粉末を得る方法である。この Si₃N₄粉末は粒状の結晶であり、高純度、高 α 分率、適切な粒度調整が容易であるため、イミド分解法は Si₃N₄セラミックスの原料作製では主要な方法になった。一方、金属 Si 直接窒化法は金属不純物を多く含有する工業用 Si を窒素雰囲気下で加熱・窒化を行った後、粉砕して Si₃N₄粉末を得る方法であるので、得られた Si₃N₄粉末は金属不純物と酸素を多く含むこととなり、高温の曲げ強度が低い⁶⁾という欠点があり、Si₃N₄セラミックスの原料作製における位置付けは低かった。

最近、半導体製造分野に於いて単結晶 Si 屑が多量に発生していることに注目し、この高純度の単結晶 Si 屑を原料に用い、高純度、高 α 分率の Si₃N₄粉末が製造され始めている^{7),8)}。この粉末に酸素含有 Si 化合物の低減とイミド分解法のような build up 的な粒度調整が可能となればイミド熱分解法の一部を代替できるのではと考えた。2-4章⁹⁾では、通常金属 Si 直接窒化法の固相反応に SiO(g), Si(g)を活用した気相反応を付加し、Si₃N₄の形態を変化させることにより、build up 的な粒度調整と酸素 Si 化合物(SiO₂)の低減ができる可能性を報告した。

本章では、Si₃N₄焼結体の高温酸化実験において、Si₃N₄焼結体に Si₂ON₂の生成の他、N₂, NO₂, CO₂などのガスが排出されている⁹⁾ことに注目し、まず金属 Si 直接窒化法で得られる酸素含有 Si 化合物(SiO₂)を含む多孔質 Si₃N₄塊を作製し、引き続き 1550℃以上の高温域下で熱処理を行った。この高温での熱処理により Si₃N₄, SiO₂間の物質移動を促し、Si₃N₄の形態変化と得られた Si₃N₄粉末の粉体・焼結体特性を検

討した^{10),11)}。

2-5-2 実験

(1) 多孔質高純度・高 α -多孔質 Si_3N_4 塊の作製

金属 Si 純度 99.98 mass%, 粒度 88 μm 下の金属 Si 粉末 100 重量部に対し, α 分率 90% で比表面積 $20\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ の Si_3N_4 粉末 15 重量部の原料とその原料 100 重量部に対し, 比表面積 $200\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ の SiO_2 粉末 4 重量部を添加した原料を出発原料とした。Si 原料供試体のかさ密度は N_2 - NH_3 の拡散, Si 同志の焼結防止と $\text{SiO}(\text{g})$ の飛散防止を目的に $0.7\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以下に調整し, Si 原料供試体の形状は $150\times 150\times 20\text{ t}$ とした。窒化条件は 2-3 章の高純度 Si の窒化反応速度式を参考に NH_3 の完全分解を想定した H_2 含有率 15, 25 vol% の N_2 - NH_3 雰囲気下で $1150\sim 1450^\circ\text{C}$ の温度域で昇温速度を 1 時間あたり 10°C に制御し, 多孔質 Si_3N_4 塊を作製した。出発原料に Si_3N_4 粉末を添加する理由は窒化初期に於ける急激な反応を抑制することによる $\alpha\rightarrow\beta$ 相の転移を防止するためである。また, 昇温速度を 1 時間あたり 10°C に制御する理由も急激な反応による $\alpha\rightarrow\beta$ 相の転移を防止するためである。 SiO_2 を添加する理由は $\text{SiO}(\text{g})$ の分圧を高め, 気相反応を促進させるためである。尚, 実験装置は 2-3 章の図 2-3-1 の箱型炉を用いた。

(2) 多孔質高純度・高 α - Si_3N_4 塊の高温熱処理実験

(1) に示す原料で作製された多孔質 Si_3N_4 塊は比較試料を除き, 引き続き同じ雰囲気下で高温熱処理 (1550°C で 20 時間, 1600°C で 30 時間) を行った後, 冷却し, 多孔質 Si_3N_4 塊を得た。得られた多孔質 Si_3N_4 塊は X 線回折, SEM で生成物の同定, α 分率の測定と形態観察を行った。

(3) 高温熱処理した多孔質 Si_3N_4 塊の粉体・焼結体評価

(2) で作製した 多孔質 Si_3N_4 塊を粗砕・中砕機により 0.2 mm 下に粉碎した。続いて, 1 L のボールミルに 0.2 mm 下の粉碎品 50 g, 4 mm ϕ の Fe ボール 0.5 L, H_2O 100 g を入れ, 20 時間粉碎し, 塩酸とフッ酸で酸処理後, ろ過, 乾燥し, 1 時間の解砕を行い, 焼結原料用 Si_3N_4 粉末を得た。得られた Si_3N_4 粉末は酸素, 比表面積, α 分率を測定した。

次に, この Si_3N_4 粉末に平均粒子径 $1.3\ \mu\text{m}$ の Y_2O_3 と平均粒子径 $1.4\ \mu\text{m}$ の Al_2O_3 と平均粒子径 $1.2\ \mu\text{m}$ の MgO をそれぞれ 5, 2, 3 mass% を添加し, 1,1,1-トリクロルエタンを加えて, 4 時間ボールミルで湿式混合した。乾燥後, $100\text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ の成形圧で 6

×10×60 mm 形状に金型成形した後、2700 kg・cm⁻²の成形圧で CIP 成形し、これらの成形体をカーボンルツボに入れ、N₂ ガス雰囲気中、1700°C、4 時間にて焼結した。得られた焼結体は研削後、密度と常温、1200°Cでの 3 点曲げ強度を測定した。

2-5-3 結果と考察

(1) 高温熱処理した多孔質 Si₃N₄ 塊の形態

高純度 Si 粉末に SiO (g) の分圧を高める目的で SiO₂ を添加し、N₂-NH₃ 雰囲気下で窒化して得られた多孔質 Si₃N₄ 塊の SEM 写真を図 2-5-1(a)と引き続き 1600°Cで熱処理して得られた多孔質 Si₃N₄ 塊の SEM 写真を図 2-5-1(b)に示す。窒化後の多孔質 Si₃N₄ 塊には多数の針状微細結晶の Si₃N₄ が認められたが、引き続き高温で熱処理した多孔質 Si₃N₄ 塊にはほとんど針状微細結晶が観察されなかった。

(2) 高温熱処理した多孔質 Si₃N₄ 塊の粉体特性

高純度 Si 粉末を N₂-NH₃ 雰囲気下で窒化した針状微細結晶を含んだ多孔質 Si₃N₄ 塊と高純度 Si 粉末に SiO (g) の分圧を高める目的で SiO₂ を添加して得られた多量の針状微細結晶を含んだ多孔質 Si₃N₄ 塊と両者を引き続き高温で熱処理し、針状微細結晶を含んでいない多孔質 Si₃N₄ 塊を粉砕して得られた Si₃N₄ 粉末の粉体特性を代表的な市販品^{12),13)}も含めて表 2-5-1, 表 2-5-2 に示す。針状微細結晶を含んだ Si₃N₄ 粉末の比表面積は 20 m²・g⁻¹を超えたが、高温熱処理した針状微細結晶を含まなかった Si₃N₄ 粉末の比表面積は 12 m²・g⁻¹程度まで低下した。また、Si₃N₄ 粉末中の酸素量は高温熱処理することにより、1.6 mass%から 0.5 mass%程度まで低下した。

尚、表 2-5-1, 表 2-5-2 に示している X 線回折より算出した α 分率に大きな差異がないことより高温熱処理に伴う Si₃N₄ の α → β 転移はなかった。

(3) 高温熱処理した多孔質 Si₃N₄ 塊の焼結体評価

表 2-5-1に示す高純度 Si 粉末を N₂-NH₃ 雰囲気下で窒化した針状微細結晶を含んだ多孔質 Si₃N₄ 塊と引き続き高温熱処理し、針状微細結晶を含んでいない多孔質 Si₃N₄ 塊を粉砕して得られた Si₃N₄ 粉末を Y₂O₃-Al₂O₃-MgO 系焼結助剤を用いた焼結体特性を表 2-5-3 に示す。高温で熱処理した低酸素の Si₃N₄ 粉末は 1200°Cの高温曲げ強度が 800 MPa を越え、従来の金属 Si 直接窒化法で得られた、例えば、表 2-5-3 に示す高温熱処理をしていない比較試料の酸素の多い従来の Si₃N₄ 粉末よりその特性を大幅に向上させることが出来た。この理由は低酸素により焼結助剤が形成する液相への Si₃N₄ 粉末の溶解度が低下し、不均一核が生成したことにより、異常とも思われるアスペクト比の高い β 柱状晶が生成し、高温曲げ強度が上昇したと思われる。

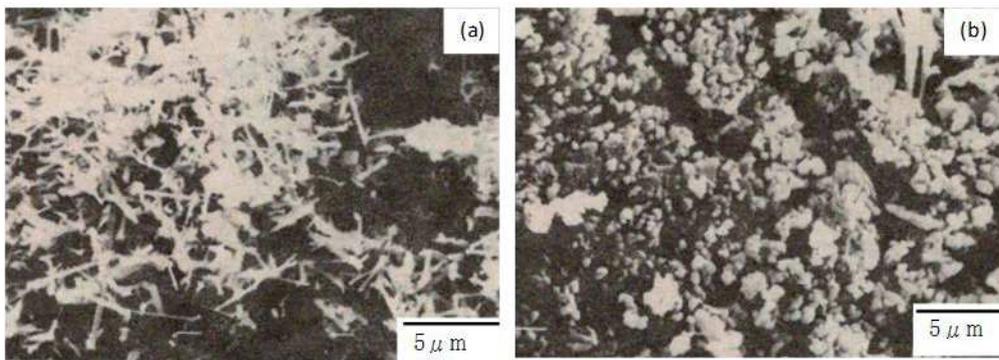


Fig. 2-5-1 SEM images of porous Si_3N_4 ingots. (a) is porous Si_3N_4 ingots obtained by nitriding with SiO_2 in the temperature range of 1150°C to 1450°C under N_2 - NH_3 atmosphere. (b) is porous Si_3N_4 ingots obtained by further heat-treating at 1550°C for 30 hours after nitridation.

Table 2-5-1 The morphology and powder properties of Si₃N₄ in porous Si₃N₄ ingots obtained by nitriding at 1450°C and further heat-treating at 1550°C and 1600°C

Sample	Nitriding conditions			Heat-treating conditions			Morphology and powder properties			
	Atmosphere			Temperature	Temperature	Time	Morphology	Oxygen	Specific surface area	α phase content
	N ₂ /vol%	H ₂ /vol%	O ₂ /vol%	/°C	/°C	/h		/mass%	/m ² ·g ⁻¹	/%
Comparison				1450	—	—	Needle	1.25	20	88
1	85	15	10 ⁻³		1550	30	Granular	0.58	12	93
2					1600	20	Granular	0.55	11	92
SN-9FWS(Commercial Si ₃ N ₄ powder : Si metal nitridation method)									11	91
SN-E10(Commercial Si ₃ N ₄ powder : Si imide decomposition method)									9~13	>95

Bulk density of the porous Si raw material specimen : 0.7 g·cm⁻³

Table 2-5-2 The morphology and powder properties of Si₃N₄ in porous Si₃N₄ ingots obtained by nitriding with SiO₂ at 1450°C and further heat-treating at 1550°C and 1600°C.

Sample	Nitriding conditions			Heat-treating conditions			Morphology and powder properties			
	Atmosphere			Temperature	Temperature	Time	Morphology	Oxygen	Specific surface area	α phase content
	N ₂ /vol%	H ₂ /vol%	O ₂ /vol%	/°C	/°C	/h		/mass%	/m ² ·g ⁻¹	/%
Comparison				1450	—	—	Needle	1.65	25	87
3	75	25	10 ⁻³		1550	30	Granular	0.54	12	93
4					1600	20	Granular	0.52	11	92
SN-9FWS(Commercial Si ₃ N ₄ powder : Si metal nitridation method)									11	91
SN-E10(Commercial Si ₃ N ₄ powder : Si imide decomposition method)									9~13	>95

Bulk density of porous Si raw material specimen : 0.7 g·cm⁻³

Table 2-5-3 Properties of sintered Si_3N_4 made from porous Si_3N_4 ingots obtained by nitriding at 1450°C and further heat-treating at 1500°C and 1600°C .

Sample	Heat-treating conditions		Morphology and powder properties			Sintered body properties			
	Temperature / $^\circ\text{C}$	time /h	Morphology	Oxygen /mass%	Specific surface area / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	α phase content /%	Density ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	σ_{RT} (MPa)	σ_{1200} (MPa)
Comparison	—		Needle	1.25	20	88	3.16	820	450
1	1550	30	Granular	0.58	12	93	3.17	900	710
2	1600	20	Granular	0.55	11	92	3.17	870	800

Sintering condition : at 1750°C for 4 hours under pressureless sintering.

σ_{RT} : Bending strength at room temperature.

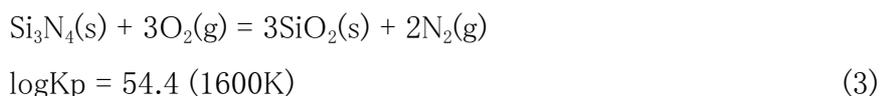
σ_{1200} : Bending strength at 1200°C .

2-5-4 Si-O-N 系の凝縮相の安定関係から推察される Si₃N₄ の形態変化と粉体特性

Si 粉末の窒化に際し、Si 粉末表面の酸化物、炉内に不可避免的に混入する酸素のため、酸素を除いた窒化を議論することは難しい。従って、Si 粉末の窒化を検討するには Si-O-N 系の凝縮相の安定関係を理解する必要がある。Si-O-N 系の凝縮相は Si, SiO₂, Si₃N₄ と詳細が判明していない Si₂ON₂ の 4 相が存在する。これらの凝縮相につき、JANAF¹⁴⁾と Guisheng Yao らの最新の熱力学的データ¹⁸⁾を用いて Si-O-N 系の凝縮相の安定関係を検討し、Si₃N₄ の形態変化と粉体特性、特に、比表面積と酸素量の低下につき考察した。

(1) 窒化温度領域下の Si-O-N 系の凝縮相の安定関係

Si-O-N 系の凝縮相は JANAF の熱力学的データ¹⁴⁾に記載されている化合物は Si, SiO₂, Si₃N₄ であり、その化合物の生成反応は(1)~(3)式の通りである。これらの式から作成した 1600K の Si-O-N 系の凝縮相の安定関係を図 2-5-2 に示す。2-4 章でも報告したが、酸素の大半は SiO(g)の生成に使用されるので、SiO₂は P_{O₂}が 10⁻¹⁹ atm 程度の低い結晶場で Si₃N₄と共存している(図 2-5-2 の丸印)のではないかと推察している。



(2) 高温領域下の Si-O-N 系の凝縮相の安定関係

Si₂ON₂は 1350°C 近辺から生成、Si₃N₄の酸化時に表面の SiO₂と内部の Si₃N₄の間に形成されるなどの報告がある¹⁵⁾⁻¹⁸⁾。このことより、Si₂ON₂は窒化の条件にも影響するが、Si 粉末の窒化が終了する 1450°C 近傍から晶出するのではないかと考えている。つまり、1450°C より高温では、Si-O-N 系の凝縮相の安定関係には新たな凝縮相 Si₂ON₂を加えた相図が求められる。前述した(1), (2)式と下記の(4)~(6)式から作成された 1900K の Si-O-N 系の高温用の凝縮相の安定関係を図 2-5-3 に示す。図 2-5-2 で Si₃N₄と SiO₂が共存していた領域は Si₂ON₂の領域となるので、高温熱処理領域下では Si₃N₄と

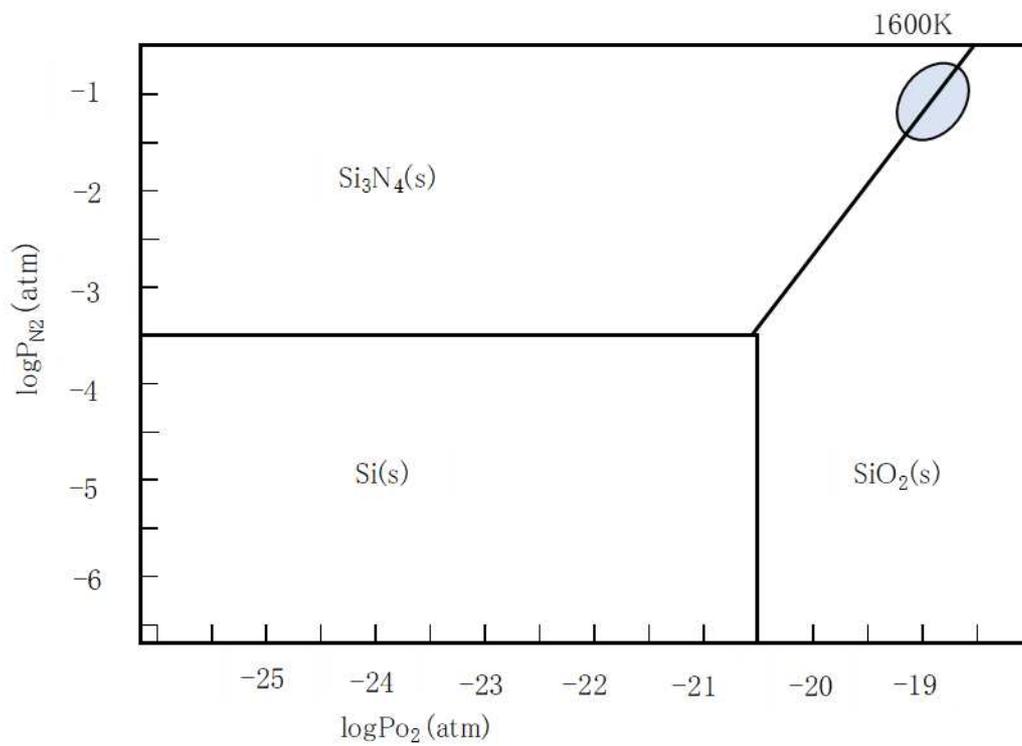


Fig. 2-5-2 Equilibrium phase diagram of the condensed phases under nitriding temperature range of 1150°C to 1450°C in Si-O-N system.

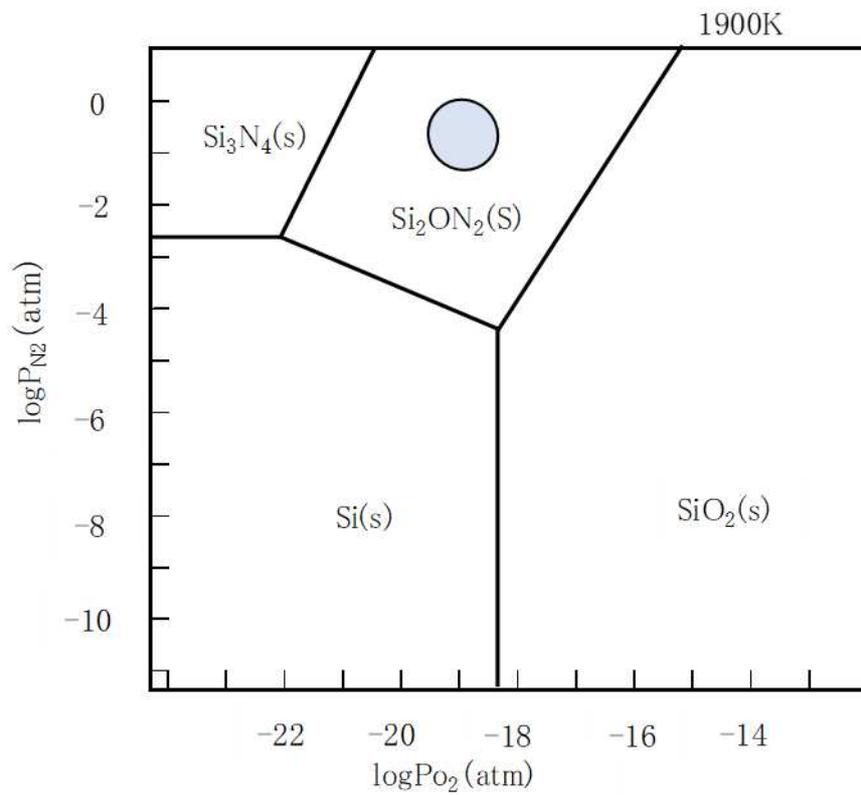
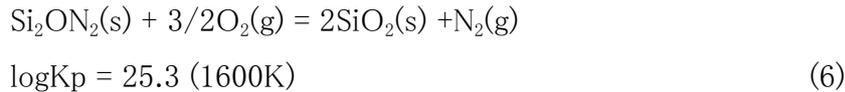
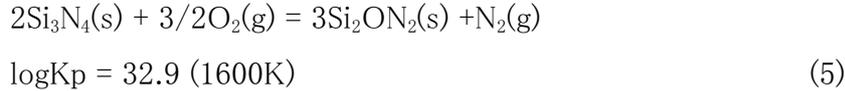
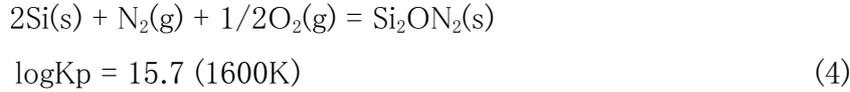


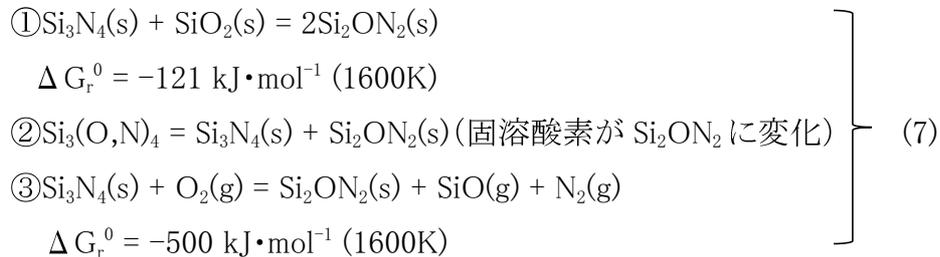
Fig. 2-5-3 Equilibrium phase diagram of the condensed phases under higher heat-treating temperature range of 1550°C to 1600°C in Si-O-N system.

SiO₂は固相反応により Si₂ON₂に変化していくと考えられる。



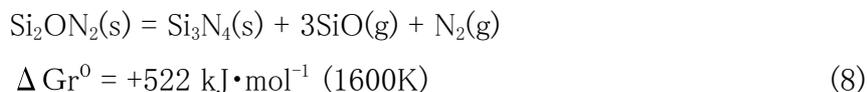
(3) Si₃N₄の形態変化について

上述してきたように Si-O-N 系の凝縮相である Si₃N₄と SiO₂は窒化終了温度 1450°C から 1600°Cの高温領域の熱処理により、多孔質 Si₃N₄塊は下記(7)式に取り上げた Si₃N₄と SiO₂の何れかの固相・気相反応により Si₂ON₂が生成し、Si₃N₄原子の再配列が生じ、形態が針状晶から粒状晶へ変化したと推察している。その結果、Si₃N₄粉末の比表面積も低下したと考えている。



(4) Si₃N₄粉末の酸素量低下について

Si₂ON₂の熱分解の研究は数少ないが、1630°C以上で下記(8)式による分解と酸素の飛散(SiO(g))が報告されている¹⁹⁾。また、(8)式には Si₂ON₂の分解を示す化学反応式と標準自由エネルギーの変化量も合わせて表示しており、速やかに SiO(g)が系外に排出されれば十分に起こり得るが、SEM 観察結果からは多くの粒状微細結晶から構成されていることより前章と同様に解砕効果により酸化が抑えられたと考えている。



上述してきた金属 Si 直接窒化法で作製した多孔質 Si_3N_4 塊の高温熱処理に伴う Si_3N_4 の形態変化と Si_3N_4 粉末の比表面積と酸素量の低下機構の模式図を図 2-5-4 に示す。

2-5-5 まとめ

高純度 Si 粉末を出発原料とし、 N_2 - NH_3 雰囲気下で高 α 分率が得られる低昇温速度にて 1450°C まで加熱窒化を行い、多孔質 Si_3N_4 塊を作製し、その後、冷却せずに引き続き 1550°C 、 1600°C で高温熱処理を行い、主に Si_3N_4 の形態変化と得られた Si_3N_4 粉末の粉体特性、特に、酸素量の低下につき検討した結果、次のことがわかった。

- (1) 窒化終了後の多孔質 Si_3N_4 塊には多数の針状微細結晶の Si_3N_4 が観察されたが、引き続き 1550°C 、 1600°C の高温で熱処理した多孔質 Si_3N_4 塊には、ほとんど針状微細結晶が観察されなかった。その結果、針状微細結晶が含まれた多孔質 Si_3N_4 塊から得られた Si_3N_4 粉末の比表面積は $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ を越えたが、高温熱処理した針状微細結晶を含まない多孔質 Si_3N_4 塊から得られた Si_3N_4 粉末の比表面積は $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 程度であり、粉砕ではなく build up 的な粒度調整ができる可能性を得た。
- (2) 窒化終了後の針状微細結晶を含んだ多孔質 Si_3N_4 塊から得られた Si_3N_4 粉末の酸素量は $1.5 \text{ mass}\%$ 程度と高かったが、引き続き 1550°C 、 1600°C の高温で熱処理することにより $0.5 \text{ mass}\%$ 程度まで低下した。
- (3) Si_3N_4 の形態変化は 1450°C までに生成した Si_3N_4 と酸素含有 Si 化合物 SiO_2 の反応による Si_2ON_2 の生成による Si_3N_4 の再配列、 Si_3N_4 粉末の酸素量低下は粒状微細結晶の解砕程度のほぐし効果による酸化防止が働いたのではないかと推察している。

After nitriding	Expected chemical reaction at higher heat-treating temperature	After heat-treating
Products and powder properties		Products and powder properties
Si ₃ N ₄ whisker	1. Si ₃ N ₄ (s) + SiO ₂ (s) = 2Si ₂ ON ₂ (s)	Si ₃ N ₄ granular
SiO ₂	↓	Si ₂ ON ₂
Specific surface area : High		Specific surface area : Low
Oxygen content : High	2. 3Si ₂ ON ₂ (s) = Si ₃ N ₄ (s) + 3SiO(g) ↑ + N ₂ (g) ↑	Oxygen content : Low

Fig. 2-5-4 Schematic diagram of Si₃N₄ crystal morphology and powder properties in porous Si₃N₄ ingots obtained by silicon metal nitriding and subsequent heat treatment at higher temperatures under N₂-NH₃ atmosphere.

2-5-6 文献

- 1) 高坂祥二, 日本船用機関学会誌, **28**, 9, 548-556 (1993).
- 2) 中村美幸, 倉成洋三, 今村保夫, ”窒化珪素セラミックス“ 内田老鶴圃, 27-42 (1987).
- 3) 石井敏次, 佐野省, 今井功, ”窒化珪素セラミックス“ 内田老鶴圃, 43-51 (1987).
- 4) 島村常夫, 神徳泰彦, 粉体と工業, **21**, 36-46 (1989).
- 5) 平尾喜代治, 宮本欽生, 小泉光恵, *J. ceram. Soc. Jpn.*, **95**, 955-960 (1987).
- 6) 柘植章彦, “第 11 回高温材料技術講習会テキスト“, (1980). 【窯業協会】
- 7) 信濃電気精錬(株), http://www.shinano-sic.co.jp/pdf/SSN_j.pdf (2022.01.10)
- 8) ラックデザイン(株),
<https://www.ipros.jp/product/detail/2000555362> (2022.01.10)
- 9) 石川誠, 若松猛, 竹内信行, 服部哲幸, 河波利夫, 渡辺公士, 材料, **40**, 24-28 (1990).
- 10) 特開平 2-225305.
- 11) 中村美幸, 麻川明俊, 北風 嵐, 小松隆一, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **31**, 11-16 (2024).
- 12) デンカ(株),
https://www.denka.co.jp/pdf/product/detail/00037/Silicon_Nitride.pdf
(2022.01.10)
- 13) 宇部興産(株),
<https://www.ube.com/contents/jp/chemical/ceramics/ceramics.html>
(2022.01.10)
- 14) NIST (米国立標準技術研究所) **JANAF** Thermochemical Tables,
<https://janaf.nist.gov/janaf4pdf.html> (2021.12.10)
- 15) 東 伸行, 山田 留, 桑原千三, *J. ceram. Soc. Jpn.*, **88**, 46-52 (1978).
- 16) Philippe Rocabois, Christian Chatillon, and Claude Bernard, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1351-1360 (1996).
- 17) Philippe Rocabois, Christian Chatillon, and Claude Bernard, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1361-1365 (1996).
- 18) Guisheng Yao, Yong Li, Peng Jiang, Xiuming Jin, Menglong Long, Haixia Qin, R. Vasant Kumar, *Solid State Sciences*, **66**, 50-56 (2017).

19) 猪股吉三, *J. ceram. Soc. Jpn.*, **82**, 522-526 (1974).

2-6 レーザー気相法による Si_3N_4 -TiN 系超微粉末の合成研究

2-6-1 はじめに

Si_3N_4 は高温材料として期待されている材料の一つである。しかし、靱性が低いというセラミックス共通の欠点はあるが、切削工具、自動車などの部品に実用化されて来ている。更に、靱性向上を目的に Si_3N_4 焼結体に SiC whisker や SiC, ZrO_2 等の分散粒子を添加した靱性強化材料に関する研究が盛んに行われている¹⁾。しかし、その研究の大半が whisker 強化であり、粒子分散による靱性向上の研究は数少なく、分散粒子の種類、大きさ、添加量、更には混合粉、複合粉の違いなどによる影響はほとんど報告されていない^{2),3)}。

本章では、 CO_2 レーザー気相法により分散粒子として TiN を選択し、モノシックの Si_3N_4 , TiN の超微粉末及び Si_3N_4 -TiN 系複合粉末の合成を試み、生成粉体の特性、更には分散粒子として添加した Si_3N_4 -TiN 系焼結体の強度、靱性などについて検討した。

2-6-2 実験方法^{4),5)}

(1) レーザー気相法による Si_3N_4 -TiN 系超微粉末の合成実験

図 2-6-1 に示すレーザー気相法装置を用い、モノシック系については SiCl_4 と NH_3 ガスより Si_3N_4 超微粉末、 TiCl_4 と NH_3 ガスにより TiN 超微粉末、複合系については SiCl_4 、 TiCl_4 、 NH_3 ガスにより Si_3N_4 -TiN 系複合粉末の合成を試みた。レーザー照射の出力の状況を図 2-5-2 に示す。また、 SiCl_4 、 NH_3 などの流量条件の 1 例を表 2-6-1 に示す。得られた粉体は比表面積、X線回折、TEM 観察を行った。尚、平均粒子径は TEM 観察より求めた。

(2) TiN 超微粉末添加 Si_3N_4 焼結体の評価実験

TiN 超微粉末を添加した Si_3N_4 焼結体の評価フロー図を図 2-6-3 に示す。母相 Si_3N_4 粉末(比表面積=12 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 酸素=1.2 mass%)に $5\text{Y}_2\text{O}_3$ - $2\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の焼結助剤と共に前述したレーザー気相法で得られた TiN 超微粉末、 Si_3N_4 -TiN 系の複合粉末と市販品の TiN 粉末を分散粒子として添加・混合し、常圧 $1750^\circ\text{C} \times 6 \text{ h}$ で焼成した。得られた焼成サンプルは研削加工後、密度測定、破面観察、強度測定、靱性測定を行った。

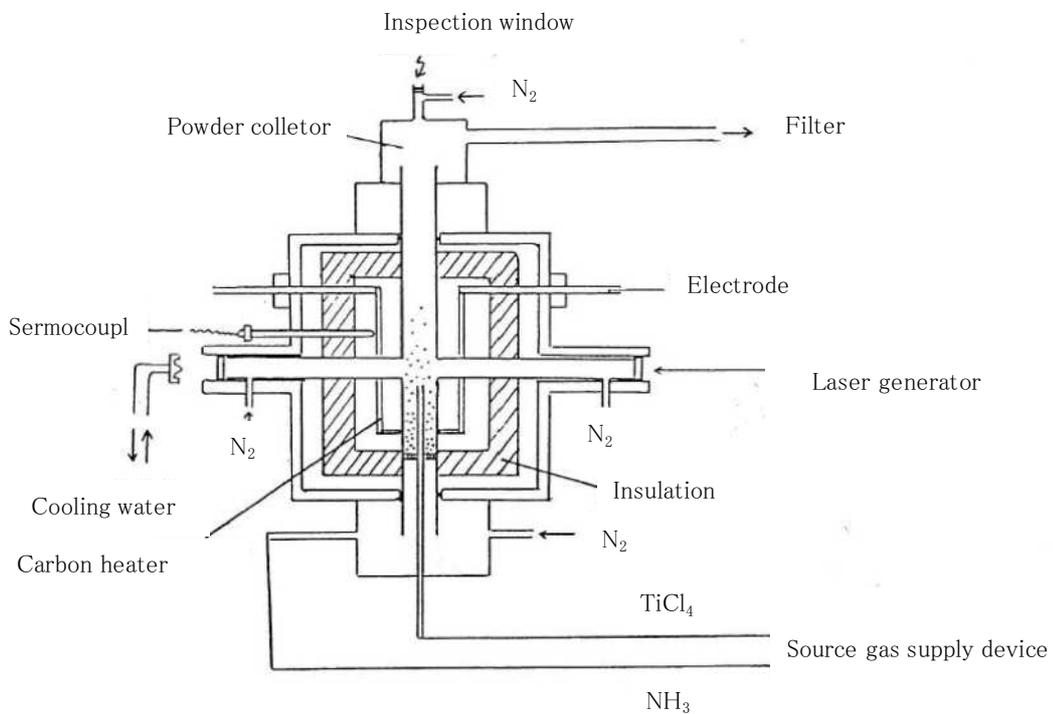


Fig. 2-6-1 Schematic diagram of the reactor for laser synthesis.

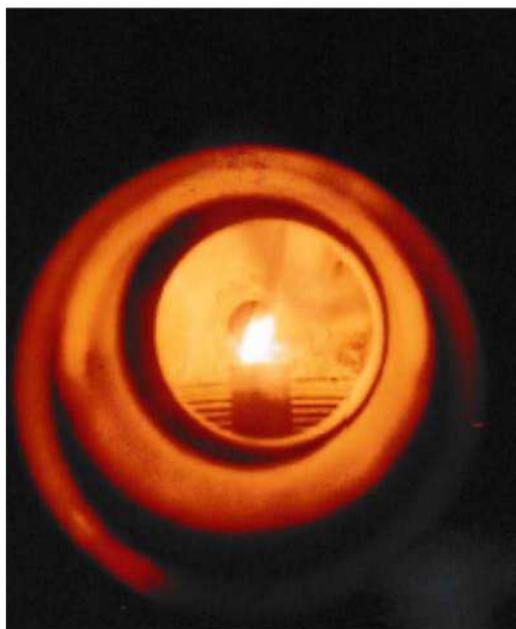


Fig. 2-6-2 State in the laser reactor.

Table 2-6-1 Experimental conditions of the laser synthesis.

レーザー出力(W)	500
SiCl ₄ / mL・min ⁻¹	100
NH ₃ / mL・min ⁻¹	1000

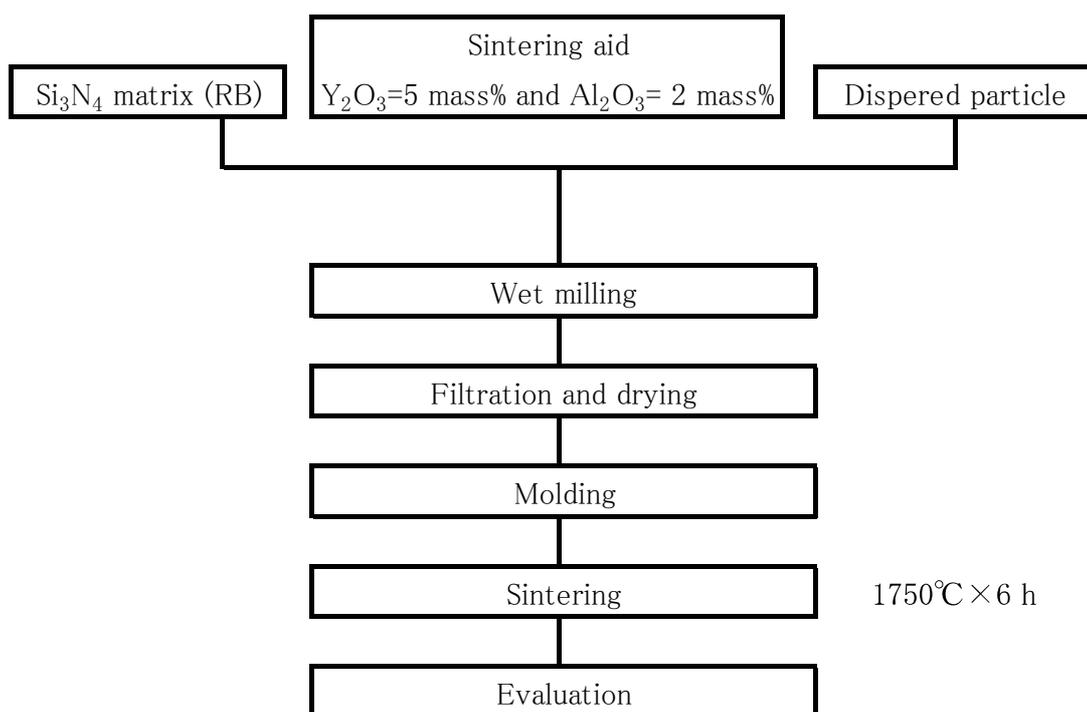


Fig. 2-6-3 Fundamental process of the Si₃N₄ -TiN composite ceramics.

2-6-3 結果と考察

(1) レーザー気相法による Si_3N_4 -TiN 系超微粉末の合成

① Si_3N_4 超微粉末の合成

$\text{NH}_3/\text{SiCl}_4$ モル比を変化させた場合のレーザー照射とレーザー無照射の N/Si 比の変化を図 2-6-4 に示す。

レーザー無照射よりレーザー照射粉末の方が Si_3N_4 の化学量論組成に近い N/Si 原子比を示すことより、 $\text{Si}(\text{NH})_2$ から Si_3N_4 への反応が早く進むことがわかった。また、通常の気相法の場合、粒状化のため、 Si_3N_4 粉末(種結晶)を添加しないと一部針状の結晶も生成するが、レーザー気相法の場合、図 2-6-5 に示すように Si_3N_4 粉末の種を添加せずとも粒状晶が生成することもわかった。

② TiN 超微粉末の合成

$\text{NH}_3/\text{SiCl}_4$ モル比を変化させた場合のレーザー照射とレーザー無照射の比表面積の変化を図 2-6-6 に示す。レーザー無照射よりレーザー照射の方が高比表面積である。また、レーザー照射した場合でも $\text{NH}_3/\text{TiCl}_4$ モル比が大きいほど、高比表面積(超微粉化)の傾向を示した。これは、 Si_3N_4 同様にレーザー照射により、多くの核が生成し、均一核生成を助長し、超微粉末になったものと考えている。

③ Si_3N_4 -TiN 系複合粉末の合成

$\text{SiCl}_4/\text{TiCl}_4/\text{NH}_3=8/2/100$ のモル比で合成した Si_3N_4 -TiN 系複合粉末の TEM 及び EDS で評価した結果を図 2-6-7 に示す。任意の視野(スポットサイズ: $1 \mu\text{m}$) 数ヶ所で、常に Si と Ti の元素が検出されたことより、少なくとも $1 \mu\text{m}$ オーダーで Si_3N_4 と TiN が均一に分散された複合粉末であることが確認された。

(2) TiN 粉末, Si_3N_4 -TiN 系複合粉末添加 Si_3N_4 焼結体の評価

① 出発物質の特性

表 2-6-2 には母相 Si_3N_4 粉末に各種 TiN を分散粒子として添加した Si_3N_4 焼結体の特性を示している。また、図 2-6-8 には市販品の超微粉末 TiN と今回試作したレーザー気相法により合成された超微粉末の TiN の TEM 像を示している。

② TiN 粉末添加 Si_3N_4 焼結体の評価

レーザー気相法で合成した各種 TiN 分散粒子を母相 Si_3N_4 粉末に添加した焼結体の焼結体密度と破壊靱性値を図 2-6-9, 図 2-6-10 に示す。レーザー気相法で合成した TiN 超微粉末を添加焼結体は市販の粒子径大の TiN 粉末並びにプラズマ TiN

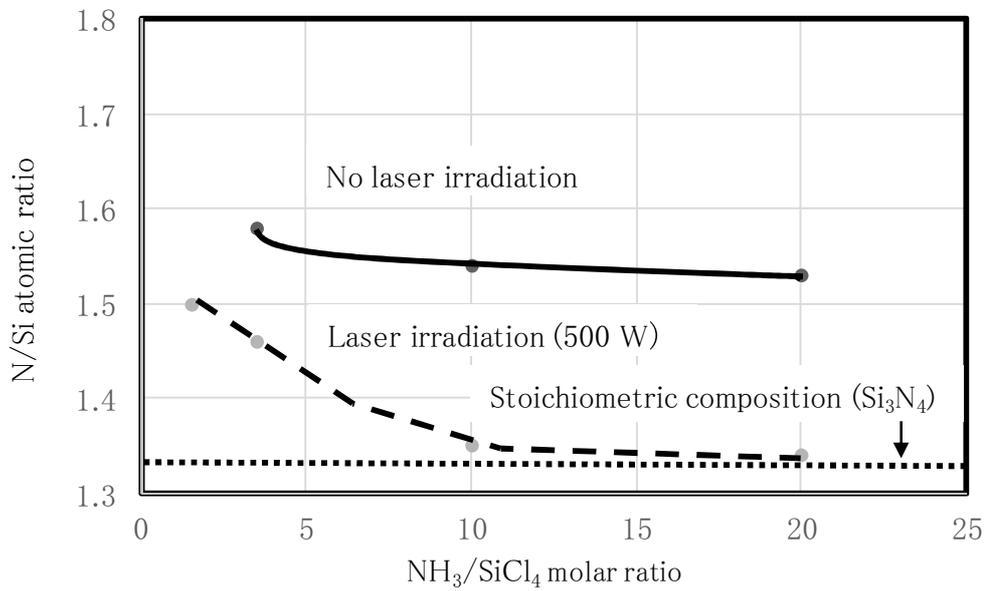


Fig. 2-6-4 Relationship between N/Si atomic ratio of Si₃N₄ powders synthesized with and without the laser irradiation and NH₃/SiCl₄ molar ratio under SiCl₄ and NH₃ gas phases.

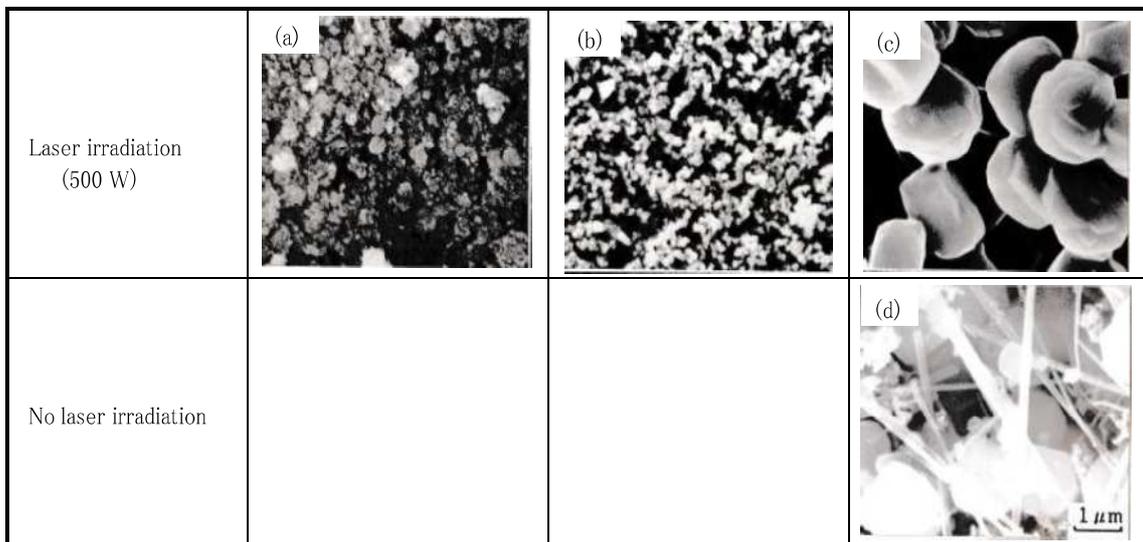


Fig. 2-6-5 SEM images of the Si₃N₄ powders synthesized with laser irradiation at 1000°C (a), 1450°C (b), 1550°C (c) and without laser irradiation at 1550°C (d) for 4 h under SiCl₄ and NH₃ gas phases.

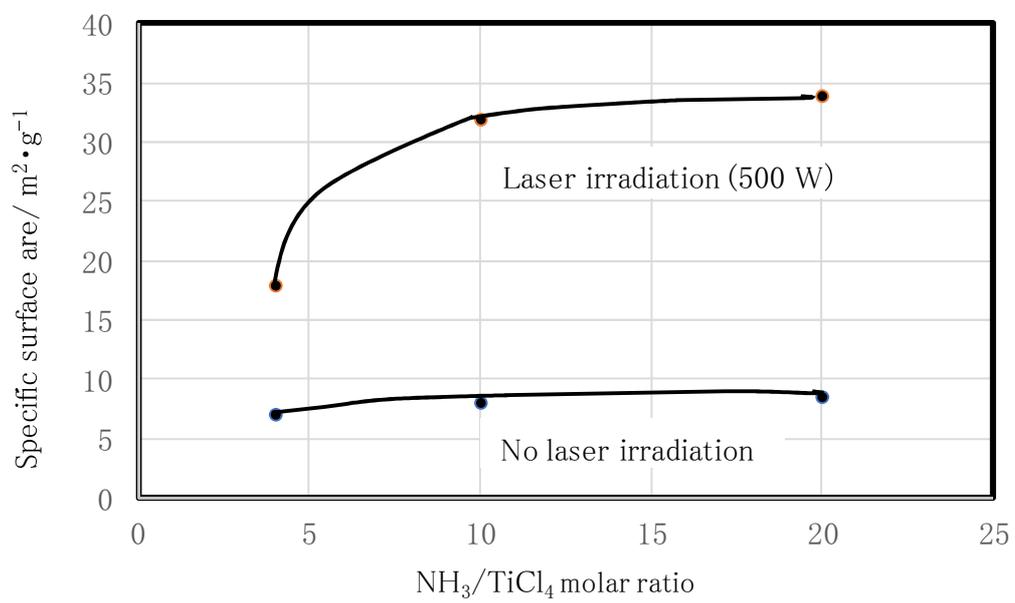


Fig. 2-6-6 Relationship between specific surface area of TiN powders synthesized with and without the laser irradiation and NH₃/TiCl₄ molar ratio under TiCl₄ and NH₃ gas phases.

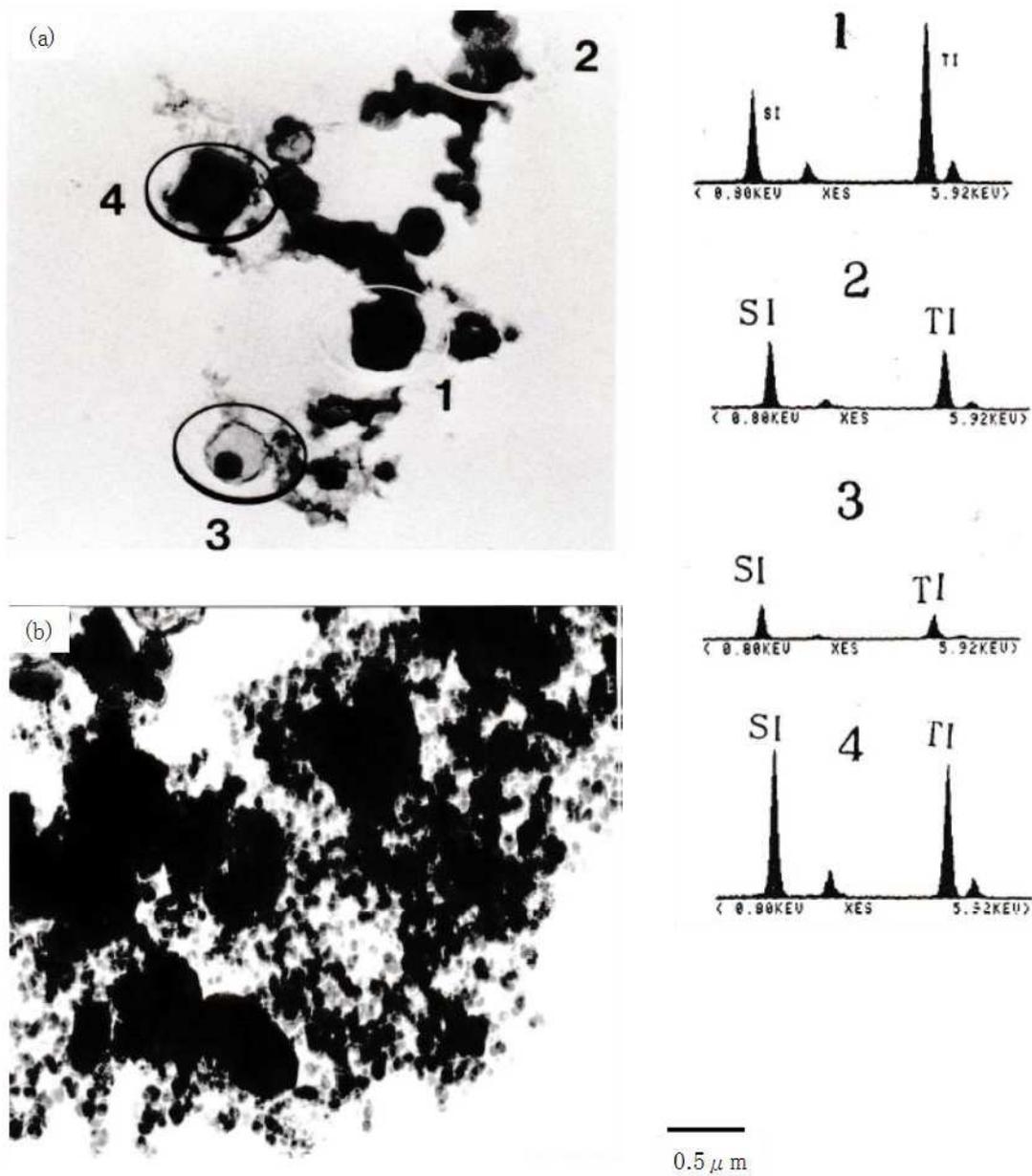


Fig. 2-6-7 TEM images of Si_3N_4 -TiN composite powders synthesized with laser irradiation at 1000°C (a), 1450°C (b) for 4 h under SiCl_4 , TiCl_4 and NH_3 gas phases. Spot 1, 2, 3 and 4 are the intensity of element analyzed by EDS.

Table 2-6-2 Powder properties of starting materials.

Si ₃ N ₄ matrix (Si ₃ N ₄ powder synthesized by gaseous phase reaction method of DENK)					
	O/mass%	C/mass%	BET/m ² ·g ⁻¹	α-phase content/mass%	
RB	0.8	<0.1	8.5	97.0	
Dispersed particles (TiN powder)					
	Ti/mass%	N/mass%	O/mass%	BET/m ² ·g ⁻¹	Average particle size/μm
A	76.2	21.5	2.0	4	1.5
B	73.0	21.2	4.2	44	0.05
C	72.8	20.8	4.0	35	0.02
Dispersed particles (Si ₃ N ₄ -TiN powder)					
	Si ₃ N ₄ /TiN mass ratio		N/mass%	O/mass%	BET/m ² ·g ⁻¹
D	2/1 (Mixed powder)		30.1	2.9	34.8
E	2/1 (Composite powder)		31.5	2.6	21.0

A,B: Commercial powders

C,D,E: Various powders synthesized by this experiment

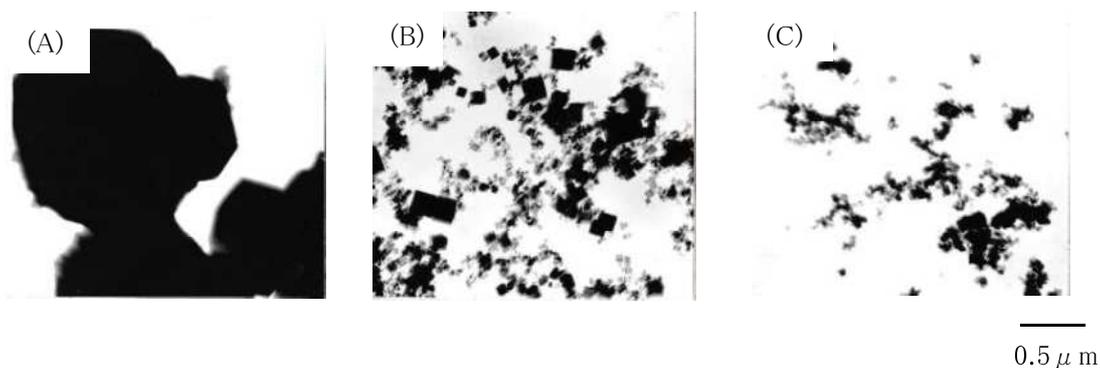


Fig. 2-6-8 TEM images of various TiN powders.

(A) is TiN powder obtained by titanium metal nitridation method.

(B) is TiN powder obtained by plasma method.

(C) is TiN powder obtained by laser method.

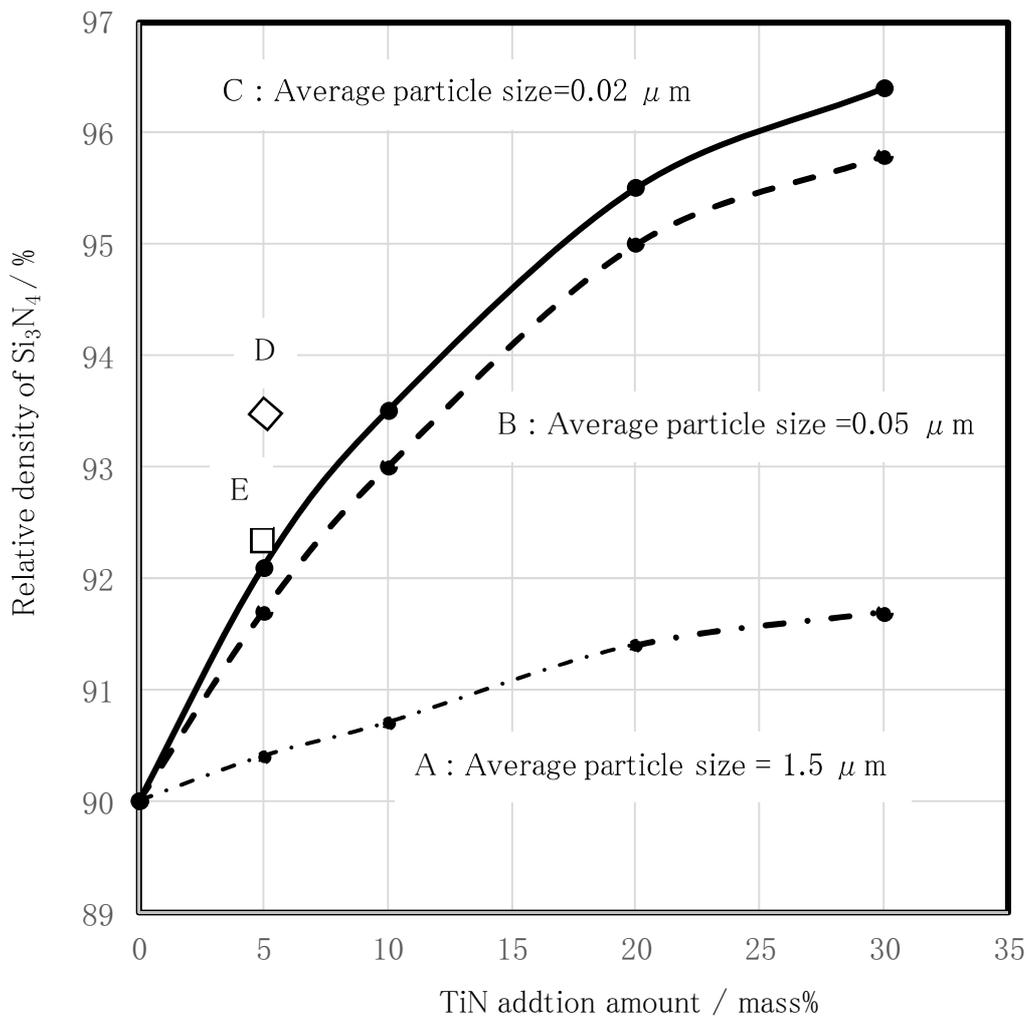


Fig. 2-6-9 Dependence of the relative density of Si_3N_4 -TiN composite ceramics sintered by Y_2O_3 5 mass% and Al_2O_3 2 mass% as a sintering aid on adding various TiN powders to Si_3N_4 powders at 1750°C for 6 h under N_2 atmosphere.

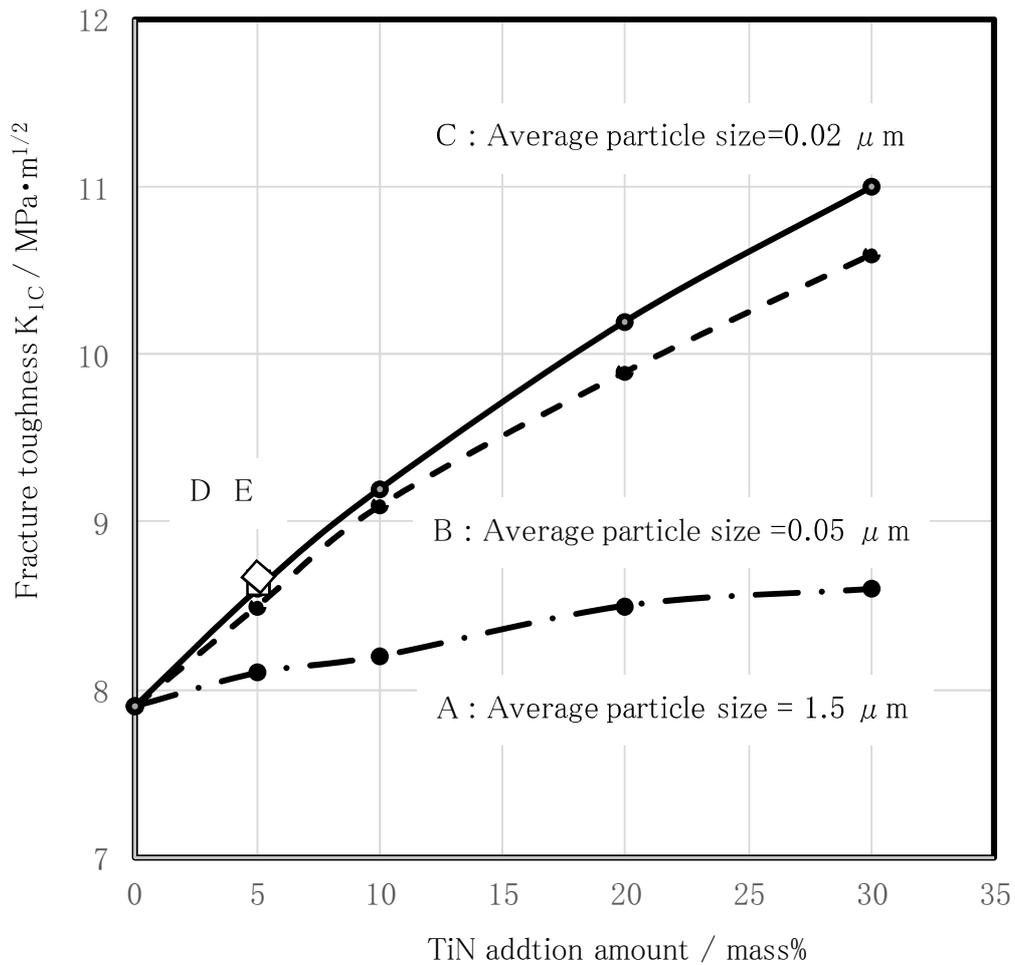


Fig. 2-6-10 Dependence of the fracture toughness of Si_3N_4 -TiN composite ceramics sintered with Y_2O_3 5mass% and Al_2O_3 2 mass% as a sintering aid on adding various TiN powders to Si_3N_4 powders at 1750°C for 6h under N_2 atmosphere.

粉末を添加した焼結体より、焼結体密度、靱性とも高い傾向にあった。また、添加量が多くなるほど、焼結体密度、靱性値も向上した。

また、**図 2-6-11** には TiN 分散粒子添加の焼結体のクラック部の SEM 像を示すが、TiN 粒子がクラックを止めているピン止めが認められた。この結果より、分散粒子添加は Si₃N₄ 焼結体の靱性を向上させることがわかった。

③ Si₃N₄-TiN 系複合粉末添加 Si₃N₄ 焼結体の評価

レーザー気相法で合成した Si₃N₄、TiN の混合品および Si₃N₄-TiN 系複合粉末を母相 Si₃N₄ 粉末に添加した場合の Si₃N₄ 焼結体特性の比較を**表 2-6-3** に示す。複合粉末添加の Si₃N₄ 焼結体は密度向上に対し、優位性が認められ、その結果、助剤量を減少させることができ、高温強度の改善が図られることがわかった。

また、Si₃N₄-TiN 系の混合粉末と複合粉末の効果の違いを調べるために、両者の組織を観察した結果を**図 2-6-12** に示すが、複合粉末の方が TiN の分散性が良いことがわかった。その原因については、前述した合成時の複合粉末のマイクロ分散に関係していると考えている。

2-6-4 まとめ

今回、CO₂ レーザー気相法により、Si₃N₄ 焼結体の分散粒子による靱性強化として TiN を選択し、その合成並びに生成粉体の特性、更には分散粒子としての焼結体の強度、靱性などについて検討した。その結果、次のことがわかった。

(1) レーザー気相法による Si₃N₄-TiN 系超微粉末の合成

SiCl₄、TiCl₄、NH₃ を用いたレーザー気相法により、Si₃N₄ の超微粉末、TiN の超微粉末、Si₃N₄-TiN 系複合粉末を合成できた。Si₃N₄-TiN 系複合粉末では、1 μm オーダーで Si₃N₄ と TiN が均一に分散していた。

(2) レーザー気相法で合成した TiN 超微粉末添加 Si₃N₄ 焼結体の評価

レーザー気相法で合成した TiN 超微粉末を添加 Si₃N₄ 焼結体は市販の TiN 粉末、プラズマ TiN 粉末を添加したものより、焼結体密度、靱性とも高い傾向にあった。また、添加量が多くなるほど、焼結体密度、靱性値も向上した。更に、レーザー気相法で合成した Si₃N₄-TiN 系複合粉末添加焼結体は Si₃N₄ と TiN の混合品を添加したものより、焼結体の密度が向上した。その結果、助剤量を減少させることができ、高温強度が改善できた。今後は靱性向上機構を追求すると共に、TiN 以外の分散粒子の複合粉末の合成を試み、Si₃N₄ 焼結体の品質向上を図る。

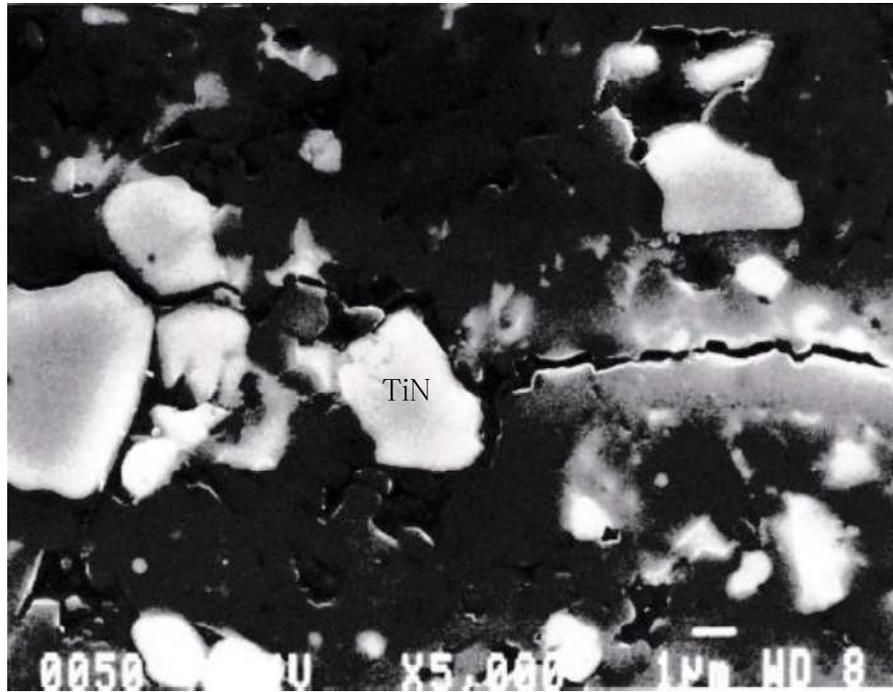


Fig. 2-6-11 Propagation crack induced by indentation in Si_3N_4 -TiN composite ceramics.

Table 2-6-3 Properties of Si_3N_4 ceramics sintered by adding various Si_3N_4 -TiN powders to Si_3N_4 powders as a dispersion particle.

Si_3N_4 -TiN powder	Pre-mixed powder(D)	Composite powder (E)	
Sintering aid	5Y-2A	5Y-2A	4Y-1.6A
Sintered density / mass%	92.2	94.0	92.8
σ_{RT} / MPa	720	710	740
σ_{1200} / Mpa	570	570	720
K_{Ic} / $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$	8.7	8.7	8.7

Addition amount of Si_3N_4 -TiN powers as a dispersion particle : 1.5 mass%

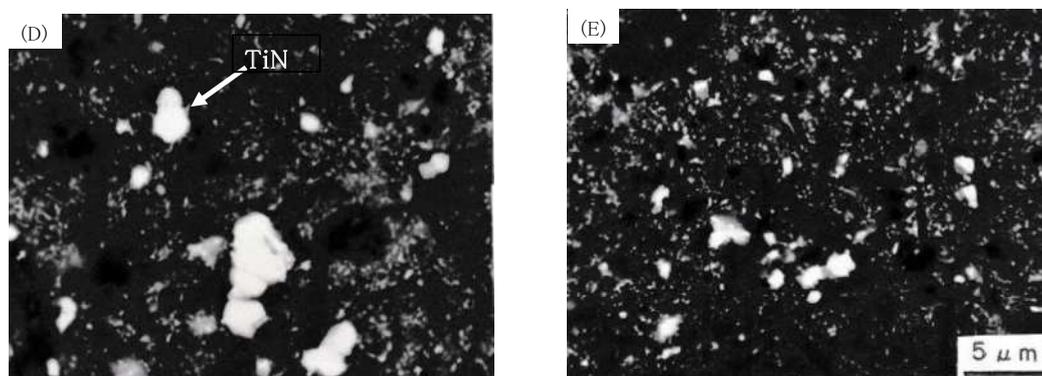


Fig. 2-6-12 SEM images of Si_3N_4 ceramics sintered by adding pre-mixed Si_3N_4 -TiN powders (D) and Si_3N_4 -TiN composite powders (E) respectively.

2-6-5 参考文献

- 1) 上野和夫, 袖岡 賢, *J. ceram. Soc, Jpn.*, **94**, 981-985 (1986).
- 2) 松井辰珠, 山川 晃, 新原 一, “粉体および粉末冶金”, **39**, 1119-1123 (1992).
- 3) 多々見純一, 渡邊洋史, 脇腹 徹, 米屋勝利, 目黒竹司, 粉砕, **51**, 52-56 (2008).
- 4) 加藤昭夫, 陶山容子, 表面化学, **8**, 20-28 (1987).
- 5) 真崎哲朗, レーザー研究, **17**, 358-370 (1989).

3. AlN 材料

3-1 AlN 焼結体特性に及ぼす金属 Al 直接窒化法 AlN 粉末特性の影響

3-1-1 はじめに

AlN 粉末の製造には、(1)金属 Al 直接窒化法 ($2\text{Al} + \text{N}_2 = 2\text{AlN}$) と (2) Al_2O_3 還元法 ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + \text{N}_2 = 2\text{AlN} + 3\text{CO}$) による方法に大別される。後者は、高純度化、粒度制御が比較的容易なため、高熱伝導化し易い AlN 粉末である^{1),2)}。一方、前者は、工業的規模に於いてコスト的な有利さを持つ反面、粉砕で生じる金属不純物、微粉末の生成と同時に AlN 粉末の表面が酸化された幅広い粉末粒度で構成されるため、高熱伝導化し難い AlN 粉末であると言われている³⁾⁻⁶⁾。

本章では、金属 Al 直接窒化法による AlN 粉末合成に於いて、金属不純物、酸素、結晶性などの異なる AlN 粉末を調整し、特に、AlN 焼結体の熱伝導率に与える影響を検討した。

3-1-2 実験方法

(1) AlN 粉末の合成・調整実験

AlN 粉末の一般的な合成法及び金属 Al 直接窒化法に於ける AlN 粉末製造の基本的プロセスを表 3-1-1、図 3-1-1 に示す。本実験に使用した Al 粉末は高純度アトマイズ粉末を用いた。一般に、金属 Al 直接窒化法で得られる AlN 粉末は Al の融点近傍の 800℃程度から窒化するため結晶粒が小さく且つ結晶化度が低いと言われている。更に、得られた AlN 窒化インゴットを粉砕するため、幅広い粒度、金属不純物の混入、表面酸素の増加等の特徴を持っている。そこで、これらの特徴が AlN 焼結体への影響を明らかにするため、以下に示す AlN 粉末を調整した(図 3-1-2)。

① (Fe+Si)の不純物の異なった AlN 粉末の調整

原料 Al 粉末に、合成後に (Fe+Si) が種々の割合になるよう、高純度の微粉末 Fe と Si ($\text{Si} \leq 700 \text{ mass ppm}$) を添加し、 N_2 と $\text{N}_2\text{-NH}_3$ 雰囲気中で窒化した。得られた AlN 窒化インゴットは酸素、金属不純物の混入に注意しながら、所定の粒度まで粗砕、中砕、粉砕し、AlN 粉末を調整した。

② バンドサイズ AlN 粉末の調整

上記で得られた一部の粉末につき、有機溶媒中で沈降分級を行い、バンドサイズ

Table 3-1-1 Synthetic process of AlN powder.

Synthetic process of AlN powder	Reaction
Alumina reduction method	$Al_2O_3 + 3C + N_2 = 2AlN + 3CO$
Aluminum metal nitridation method	$Al + 1/2N_2 = AlN$
Aluminum chloride and ammonia method	$AlCl_3(G) + NH_3 = AlN + 3HCl$

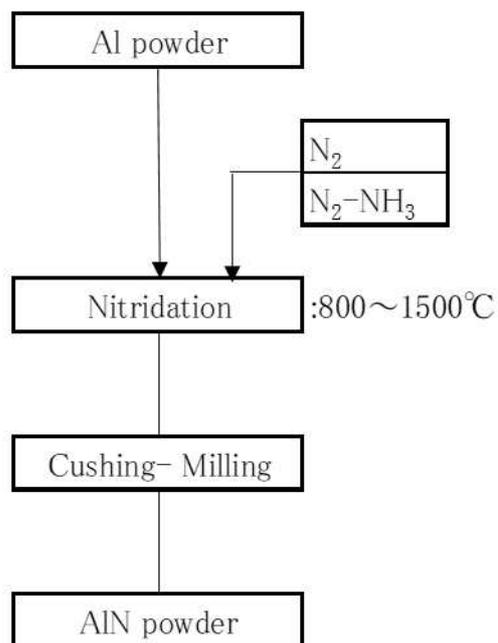


Fig. 3-1-1 Fundamental process of aluminum metal nitridation.

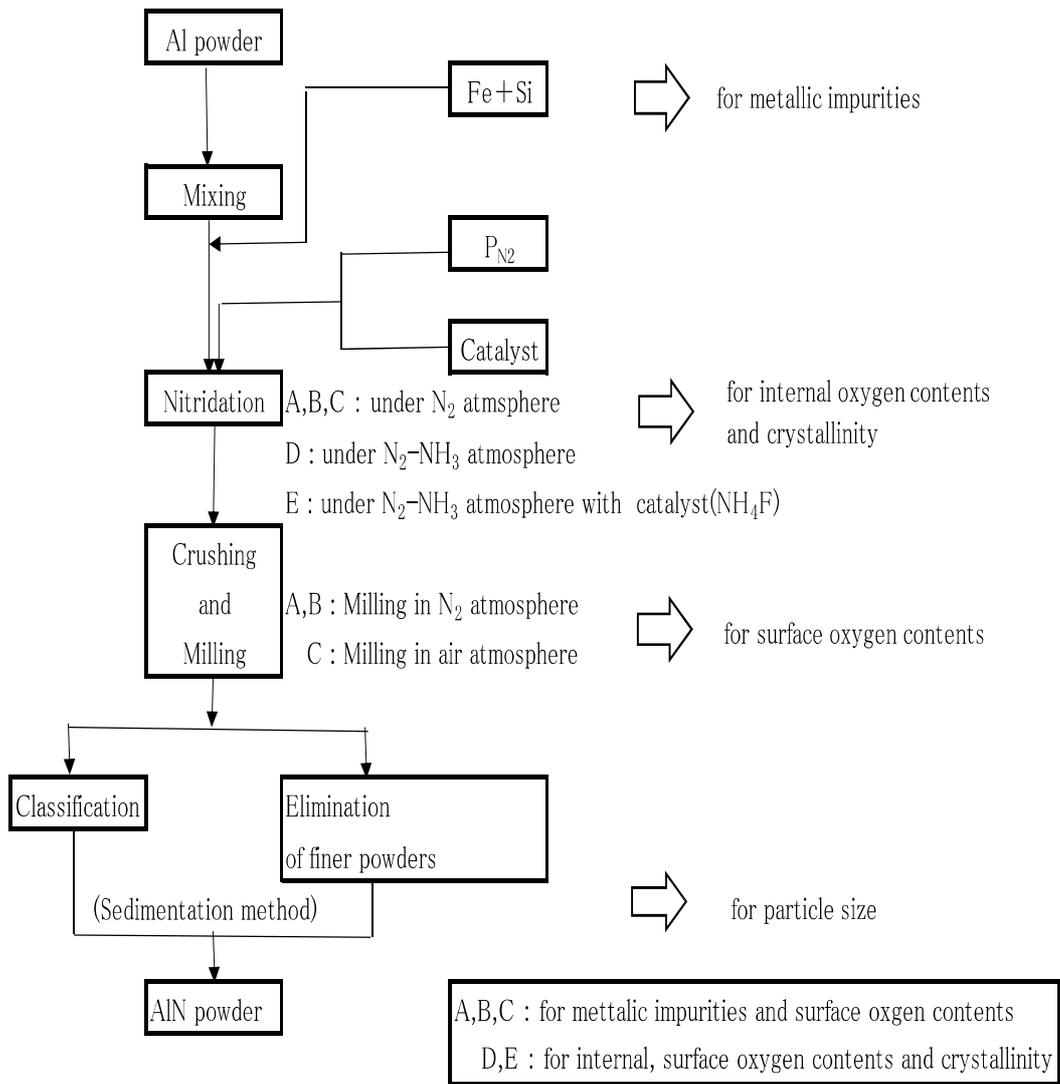


Fig. 3-1-2 Experimental procedure for preparation of various AlN powders.

の AlN 粉末を調整した。

③ 高結晶 AlN 粉末の調整

前記 Al 粉末を用い、窒素分圧を低く設定し、Al 液体と N_2 の気液反応を高温下で窒化する時間を多く取り込んだ AlN 塊を合成した。尚、 P_{N_2} 表示は NH_3 が完全分解した時の値で示している。得られた AlN 塊は上記同様に不純物の混入に十分注意しながら、所定の粒度まで粗砕、中砕、粉碎し、AlN 粉末を調整した。尚、AlN 粉末の粒度はフィッシャー法 (FSSS) を用いた。

(2) AlN 粉末の酸素の形態別分析

本研究では上記のように調整された AlN 粉末中の酸素、表面酸素と内部酸素に注目したので、酸素の形態別分析手法並びにその定義付けについて述べる。

使用した酸素・窒素分析装置は LECO 社製の TC-136 型 O/N 同時分析装置である。この装置はセラミックス粉末を高温下で分解させ、その際、生成する N_2 及び CO をそれぞれ熱伝導法、赤外吸収法で窒素、酸素を測定するものである。この場合、得られた酸素は表面の酸素と内部に含まれていた酸素を加えた全酸素である。

この装置は窒素、酸素の検出方式が異なるため、その結果、測定時間に差異が生じ、全分解した後に窒素・酸素が表示される。そこで、徐々に温度を上げながら分解し、窒素、酸素を測定すれば表面からの酸素と内部からの酸素が測定できるのではないかと考えた。

この結果を図 3-1-3 に示す。この図に於いて、もし、全酸素が全て固溶しているならば直線になるはずであり、仮に内部に固溶してなく、表面部に多く含む形態で存在しているならば凸の曲線になると考えた。そこで、図に示す変曲点を境にそれぞれ、表面酸素と内部酸素と定義づけた。

(3) AlN 焼結体の作製

AlN 粉末に焼結助剤として Y_2O_3 を 4 mass% 添加し、約 2.5 g の AlN 粉末を内径 15 mm ϕ の金型に $400 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ の圧力で一軸成形し、次いで、 $1000 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ の圧力でラバープレスし、成形体とした。この成形体を BN 製ルツボ中に設置し、1 気圧の窒素雰囲気中で温度 1700°C 、 1900°C 保持時間 2 時間の条件で常圧焼結した。

得られた AlN 焼結体の密度は試料を研磨後アルキメデス法で測定した。熱伝導率はレーザーフラッシュ法熱伝導装置 (理学電機 TCM-FA8510B) を用い、非接触法で測定した。この時の試料の厚みは 3 mm とし、試料の両面は約 $0.5 \mu\text{m}$ の厚さに Cu を蒸着した。

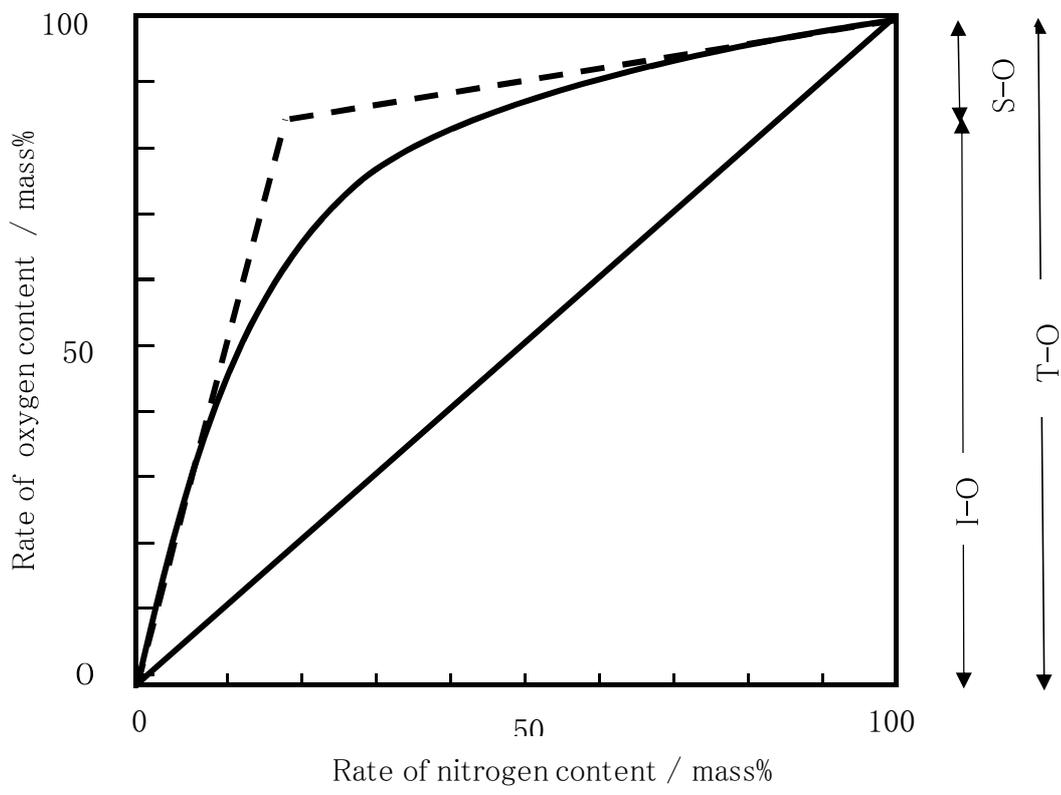


Fig. 3-1-3 Method of analyzing surface and internal oxygen contents of AlN powders by thermal decomposition of AlN powders from low temperature to high temperature. S-O : surface oxygen content, I-O : internal oxygen content, T-O : total oxygen content, $T-O = S-O + I-O$.

3-1-3 結果と考察

(1) AlN 粉体特性

① 内部酸素と表面酸素

金属 Al 直接窒化法で得られた AlN 粉末の内部酸素と表面酸素が窒化条件、あるいは粉碎により生じた粒度別粉末に対し、どのように変化するかを調べた結果を表 3-1-2～表 3-1-4 と図 3-1-4, 図 3-1-5 に示す。表 3-1-2 から同一窒化条件から得られる AlN 粉末中の内部酸素は、後処理工程の履歴に左右されず一定であった。一方、表面酸素は後処理の履歴に強く影響を受けた。表 3-1-3, 図 3-1-4 から明らかなように、表面酸素は粉碎された微粉側に多く存在することがわかる。つまり、粉碎により生じた微粉は非常に活性化しており、ハンドリング過程で酸化を受けたと思われる。また、内部酸素は表 3-1-4, 図 3-1-5 からわかるように、AlN 塊の結晶の大きさに依存する。つまり、結晶子が大きいと内部酸素は少ないと言える。

② 結晶性

金属 Al 直接窒化法では、前述したように低温(≒800℃)から金属 Al の窒化が始まるため、生成する AlN 粉末は低結晶性が予想される。結晶性が窒化条件、粉碎条件により、どのような影響を受けるか調べた結果を図 3-1-6, 図 3-1-7 に示す。この結果より、同一粉碎から得られる AlN 粉末の格子歪は窒化の際の窒素分圧、或いは触媒に影響を受けた結晶子の大きさに左右された。つまり、格子歪は結晶子の大きいもの程、少ないと言える。また、X線回折から得られる d(100)の強度は粉碎により、著しく減少するが、その場合も、窒化後の AlN 塊の結晶子の大きさに依存し、大きいものほど強度が減少しない傾向にある。つまり、金属 Al 直接窒化法で得られる AlN 粉末の結晶性を高めるには、窒化条件を制御し、大きな結晶子からなる AlN 塊を合成すれば良いことがわかる。

以上のように金属 Al 直接窒化法でも、窒化に際し、窒素分圧、触媒などにより結晶子の大きさを制御すれば、内部酸素の少ない高結晶の AlN 粉末は得られると考えられる。

(2) 焼結体特性

① 熱伝導率に及ぼす酸素、金属不純物の影響

高純度 Al 粉末に Fe, Si を添加して得られた AlN 粉末を 1900℃, 2 時間の条件で焼結し、熱伝導率を測定した。その結果を図 3-1-8 に示す。AlN 焼結体の熱伝導率は従来の研究の通り、金属不純物より全酸素に影響を受けている^{3),4),5)}。すなわち、

Table 3-1-2 Analytical data of prepared AlN powders.

	Metallic impurities Fe+Si /mass ppm	Oxygen content / mass%			Mean particle diameter FSSS / μ m
		S-O ^{※1}	I-O ^{※2}	T-O ^{※3}	
A-1	3000	0.3	0.4	0.7	1.8
A-2	300	0.3	0.4	0.7	1.8
A-3	150	0.3	0.4	0.7	1.8
B-1	3000	0.6	0.4	1.0	1.8
B-2	300	0.6	0.4	1.0	1.8
B-3	150	0.6	0.4	1.0	1.8
C-1	3000	0.9	0.4	1.3	1.8
C-2	300	0.9	0.4	1.3	1.8
C-3	150	0.9	0.4	1.3	1.8

※1: Surface oxygen content

※2: Internal oxygen content

※3: Total oxygen content

Table 3-1-3 Analytical data of band sized AlN powders obtained by the sedimentation classification.

	Mean particle diameter FSSS / μ m	Oxygen content / mass%		
		S-O	I-O	T-O
B-2-1	1.0	2.0	0.4	2.4
B-2-2	1.5	0.9	0.4	1.3
B-2-3	2.8	0.6	0.4	1.0
B-2-4	8.2	0.4	0.4	0.8

1~4: Band sized AlN powders

Table 3-1-4 Analytical data of AlN powders synthesized by various nitrogen pressures.

	P_{N_2} / atm	Catalyst	Oxygen content / mass%			Mean particle diameter
			S-O	I-O	T-O	FSSS / μm
B-2	1	not added	0.6	0.4	1.0	1.8
B-2-5	1	not added	0.3	0.4	0.7	2.4
D-2	0.6	not added	0.6	0.2	0.8	1.8
D-2-5	0.6	not added	0.5	0.2	0.7	2.4
E-2	0.6	added	0.3	0.2	0.5	1.0

5: Excluded ultrafine powders

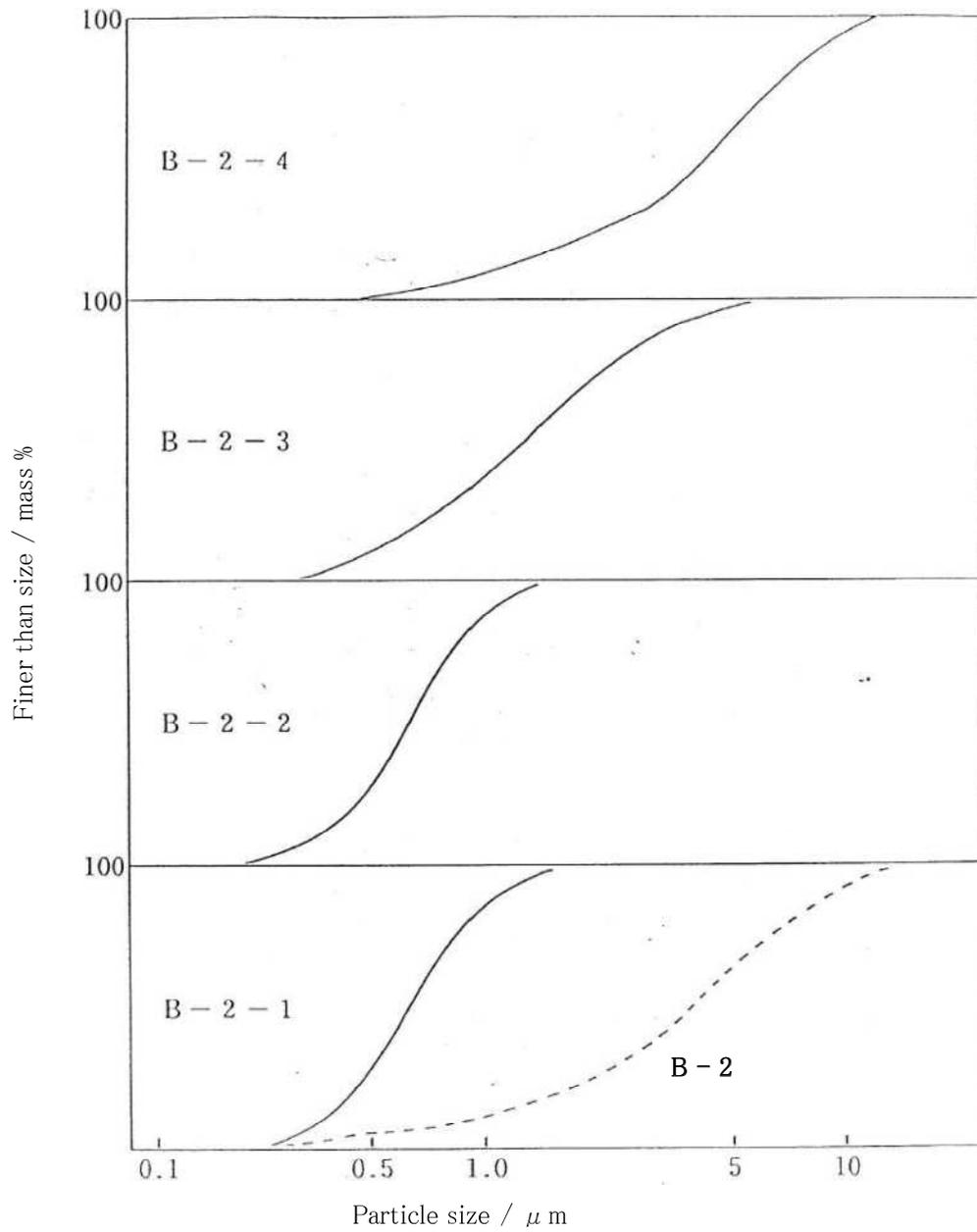


Fig. 3-1-4 Particle distribution of classified AlN powders.

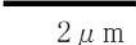
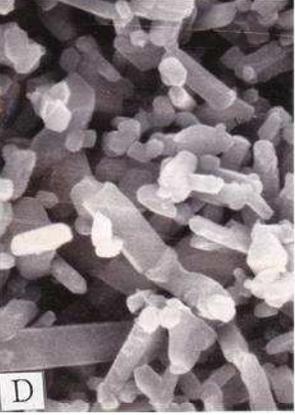
		P_{N_2} / atm	
		0.6	1.0
Catalyst (NH_4F)	added		 
	not added		

Fig. 3-1-5 SEM images of AlN ingots synthesized by various nitriding conditions.

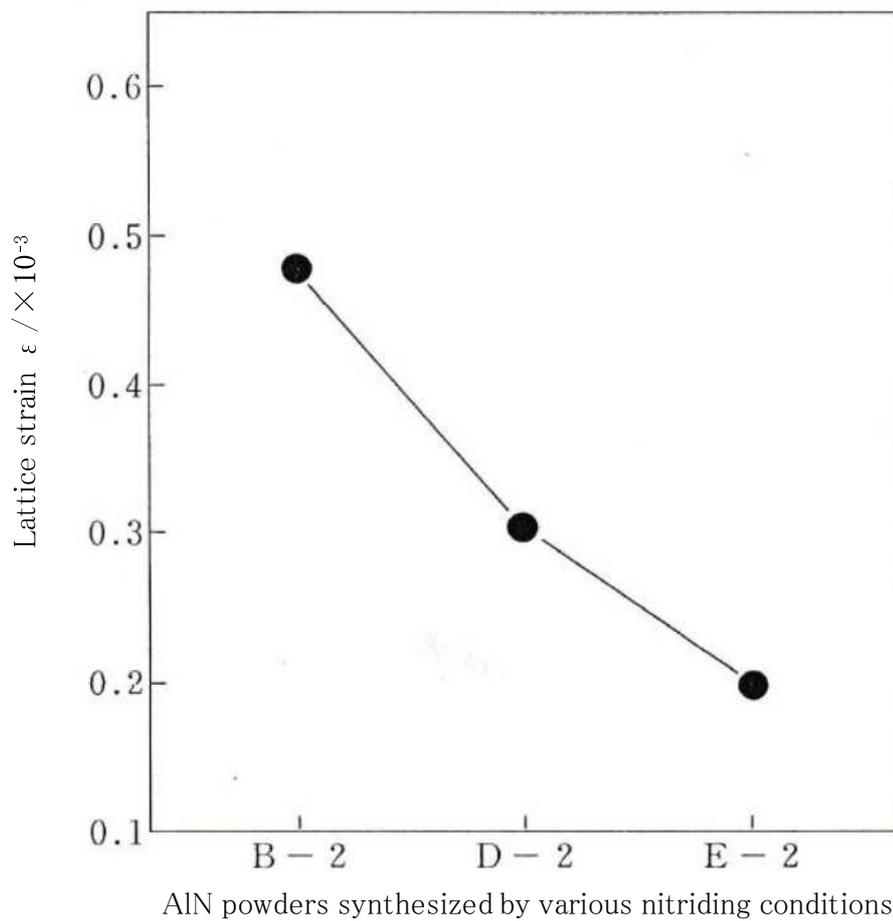


Fig. 3-1-6 Effect of AlN powders synthesized by various nitriding conditions on lattice strain.

Lattice strain ϵ : $\beta \cos \theta / \lambda = 0.89/L + 2 \epsilon \cdot \sin \theta / \lambda$

β : Half width of each diffraction line

L : Average size of crystallite

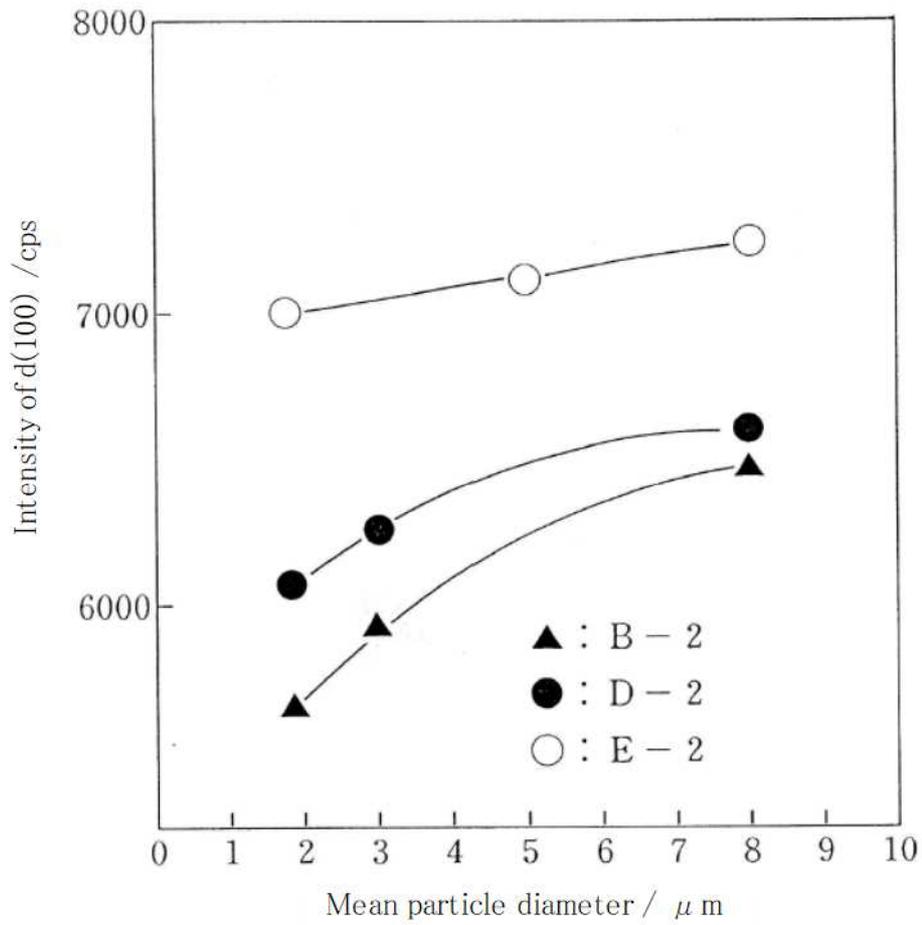


Fig. 3-1-7 Effect of mean particle diameter of AlN powders adjusted by various milling conditions on intensity of d (100).

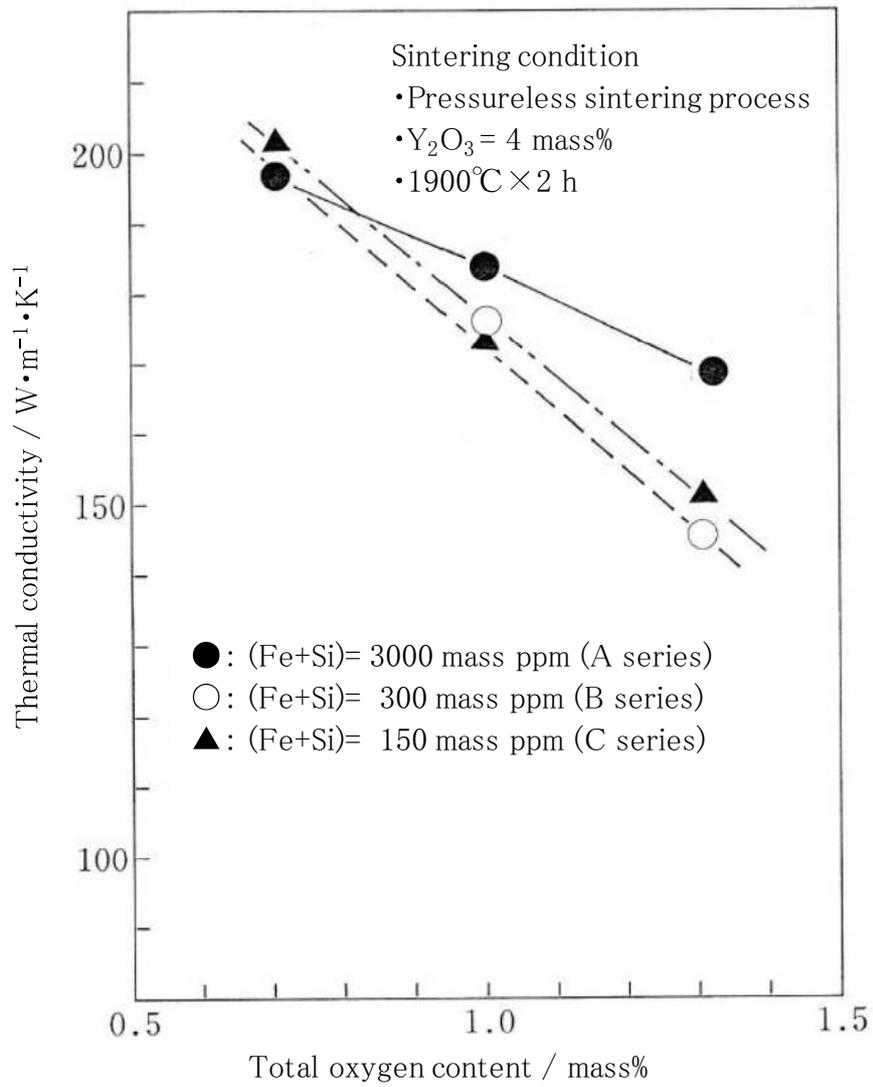


Fig. 3-1-8 Relationship between thermal conductivity of sintered AlN bodies and total oxygen content of AlN powders.

Fe+Si が 150~300 mass ppm 程度であっても全酸素を 1.0 mass%まで制御できれば、熱伝導率は $180 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ まで達すると考えられる。これは焼結助剤 Y_2O_3 による酸素トラップ効果が十分に働いたと推察される。また、AlN に固溶していたと考えられる金属不純物 Fe, Si なども酸素トラップ及び粒成長において、粒界に移動し、熱伝導率への影響が小さくなったと考えられる。

② 焼結体密度と熱伝導率に及ぼす粒度の影響

金属 Al 直接窒化法で得られた微粉を含む AlN 粉末をバンドサイズ別に分け、それらを 1900°C , 2 時間の条件で焼結し、焼結体密度と熱伝導率を測定した。その結果を図 3-1-9, 図 3-1-10 に示す。焼結体の密度は AlN 粉末の粒子径に大きく依存しており、平均粒子径 $3 \mu\text{m}$ 以下であれば十分に緻密化する。

一方、熱伝導率は微粉(平均粒子径 $1 \mu\text{m}$ 以下)において、著しく低下することがわかった。これは表 3-1-4 から明らかなように微粉には粉碎過程で多くの表面酸化を受けた AlN 粉末で構成されており、この酸素を焼結助剤 Y_2O_3 で十分にトラップできなかったことに起因していると考えている。つまり、金属 Al 直接窒化法で得られる AlN 粉末は表面酸素を多く含む微粉で構成されているが、この微粉は緻密化に対しては良い効果をもたらすが、焼結体の熱伝導率には悪影響を及ぼすと言える。

③ 熱伝導率に及ぼす内部酸素の影響

高純度 Al 粉末の窒化に於ける窒素分圧と触媒を制御することにより調整した内部酸素の異なる AlN 粉末につき、それらを 1900°C , 2 時間の条件で焼結し、熱伝導率を測定した。その結果を図 3-1-11 に示す。また、この図には各種調整された AlN 粉末から微粉($1 \mu\text{m}$ 下)を取り除いた AlN 粉末の熱伝導率も合わせて表示した。焼結体の熱伝導率は内部酸素、即ち結晶性を変化させることにより生じる内部酸素に大きく影響を受けることがわかった。特に、内部酸素、全酸素をそれぞれ 0.2 mass%, 0.7 mass%に制御した AlN 粉末では熱伝導率を $220 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ まで高めることができた。更に、結晶性を高めることにより、熱伝導率は $240 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ に達した。

つまり、これは図 3-1-12 の組織観察及び粒界相から推察されるように、AlN 粉末の個々の粒子に含まれる内部酸素と格子欠陥の少ない粒子は、焼結助剤 Y_2O_3 による酸素トラップ及び粒内清浄化が行われ易くなるため、高熱伝導化し易いと考えられる。

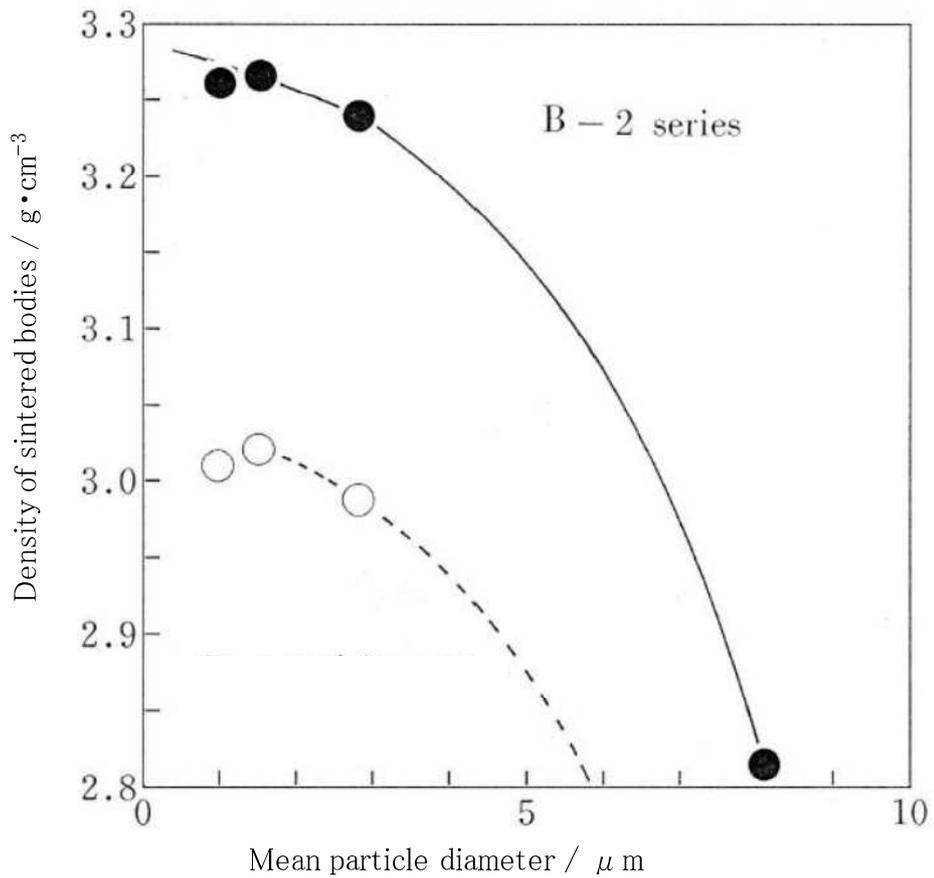


Fig. 3-1-9 Relationship between density of sintered AlN bodies and mean particle diameter of AlN powders.

Sintering conditions

- Pressureless sintering process
- $\text{Y}_2\text{O}_3 = 4 \text{ mass}\%$
- ○ : at 1700°C for 2 h. ● : at 1900°C for 2 h.

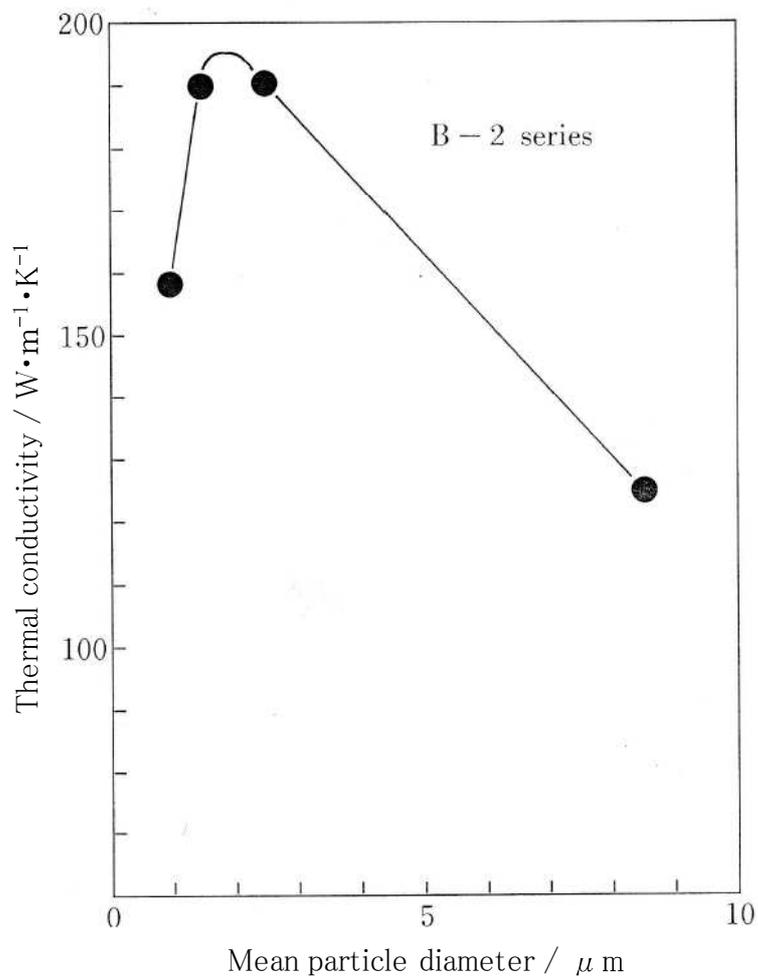


Fig. 3-1-10 Relationship between thermal conductivity of sintered AlN bodies and mean particle diameter of AlN powders.

Sintering conditions

- Pressureless sintering process
- Y₂O₃ = 4 mass%
- at 1900°C for 2 h

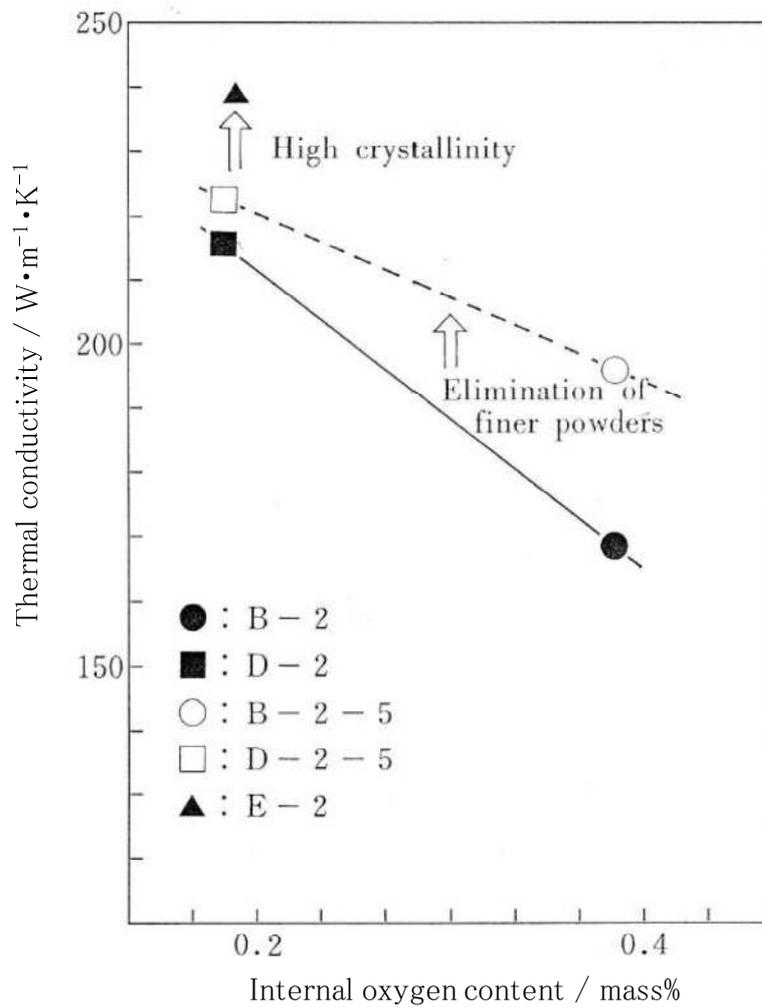


Fig. 3-1-11 Relationship between thermal conductivity of sintered AlN bodies and internal oxygen content of AlN powders.

Sintering conditions

- Pressureless sintering process
- Y₂O₃ = 4 mass%
- at 1900°C for 2 h

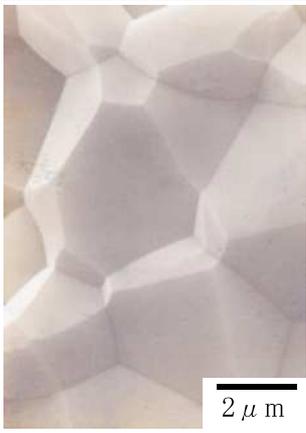
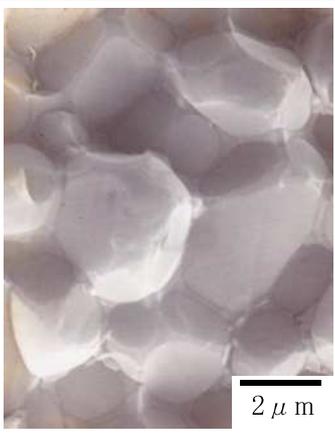
	$240 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (E-2)	$150 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (C-2)
SEM		
Grain boundary phase	ND	$\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$

Fig. 3-1-12 SEM images of microfracture of sintered AlN bodies.

3-1-4 まとめ

金属 Al 直接窒化法で得られた AlN 粉末に於いて、特に、その微粉域、表面酸素、内部酸素、結晶性に着目し、焼結体特性の熱伝導率への影響を検討した結果、次のことがわかった。

(1) 熱伝導率に及ぼす表面酸素の影響

金属 Al 直接窒化法で得られる AlN 粉末には粉砕に伴う不可避的な表面酸素を多く含む微粉(1 μm 下)が多く存在するが、それは焼結体の熱伝導率に悪影響を及ぼす。

(2) 熱伝導率に及ぼす内部酸素の影響

AlN 粉末の全酸素は金属不純物よりはるかに焼結体の熱伝導率の低下に影響を及ぼす。とりわけ、内部酸素(固溶酸素)は $200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 以上の熱伝導化には重要であり、内部酸素、全酸素をそれぞれ 0.2 mass%, 0.5 mass% 及び結晶性を高めることにより、 $240 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ の値が得られた。

(3) 熱伝導率に及ぼす結晶性の影響

AlN 粉末の結晶性は内部酸素と大きく関係するが、粒内の格子欠陥の少ない結晶性の高い AlN 粉末が $200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 以上の高熱伝導化には重要である。

以上の結果をとりまとめた金属 Al 直接窒化法で得られる AlN 粉末の高熱伝導化に要求される粉体特性は以下のとおりである。また、そのモデルを表 3-1-5 に示す。

- ① 全酸素は勿論のこと、内部酸素も出来るだけ少ない粉末が好ましい。
- ② 粒度は 1 μm 以下の表面積の多い粉末を含まない粉末が好ましい。
- ③ 平均粒子径は緻密化を考慮し、3 μm 以下で十分である。
- ④ 結晶性については、高くしかも格子欠陥を含まない粉末が好ましい。

Table 3-1-5 Desired properties of AlN powders for high thermal conductive AlN bodies.

		for $240\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	for $150\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Oxygen content / mass%	T-O	≤ 0.7	≤ 1.3
	I-O	≤ 0.2	≤ 0.4
Mean particle diameter / μm		≤ 3	
Crystallinity		Strong	Weak
Lattice defect		Little	Much

3-1-5 参考文献

- 1) 平井伸治, 片山博, *Japan Inst. Metals*, **29**, 534-541 (1990).
- 2) 宇田雅広, 大野悟, 奥山秀男, *J. ceram. Soc. Jpn.*, **95**, 86-90 (1987).
- 3) 酒井利和, 栗山正明, 犬飼隆, 木島剛, *J. ceram. Soc. Jpn.*, **86**, 174-179 (1978).
- 4) 倉元信行, 谷口人文, 沼田吉彦, 麻生功, *J. ceram. Soc. Jpn.*, **93**, 517-522 (1985).
- 5) 岡本正英, 荒川英夫, 大橋正文, 荻原覚, *J. ceram. Soc. Jpn.*, **97**, 1478-1485 (1989).
- 6) 米屋勝利, 井上寛, 柘植章彦, *J. ceram. Soc. Jpn.*, **89**, 658-64 (1981).

3-2 AlN 白板の高強度化研究

3-2-1 はじめに

デンカは 3-5 章で述べる銅回路 AlN 基板の量産プロセスを開発したことより、AlN 粉末、AlN 白板(所定の形状を持つ AlN 焼結体)、銅回路 AlN 基板の一貫生産が実現した。その後、銅回路 AlN 基板は様々な用途に利用されるようになったが、銅回路 AlN 基板の割れが半導体素子の組立工程や組み入れられた産業機器で発生する問題が生じた。半導体素子の組立工場に於いては、既存の銅回路 Al_2O_3 基板のラインで組み立てられるが、その際、銅回路 AlN 基板の割れる確率が銅回路 Al_2O_3 基板より高いことがわかった。また、銅回路 AlN 基板を実際に搭載した産業機器に於いて、過酷な環境条件下で銅回路 AlN 基板が割れることがわかってきた。そこで、ユーザーと共に銅回路 AlN 基板の割れ問題について調査した。その結果、銅回路 AlN 基板は銅回路 Al_2O_3 基板より強度が低いことがわかった。組立工場では、工程の見直しで銅回路 AlN 基板の割れを回避できたが、過酷な環境条件下の熱サイクルによる割れは根本的な問題となった。

従って、今後の半導体素子用高放熱銅回路 AlN 基板の市場拡大を予測し、まずは、銅回路 AlN 基板の強度に直結する AlN 白板の強度に着目した。AlN の高熱伝導化については数多くの研究がなされているが、AlN 白板の強度に関する研究は一般的なセラミックスの強度と組織の関係程度でほとんど触れられていない。また、 Al_2O_3 還元法の AlN 粉末を Y_2O_3 添加で焼結すれば工業的規模においても 390 MPa 程度は発現する^{1),2),3)}。しかし、金属 Al 直接窒化法の AlN 粉末のように酸素が多く、粒度が不揃いのものは高強度化しにくい傾向があり、 Al_2O_3 還元法の AlN 粉末の約 75%程度の強度であった。

本章では、銅回路 AlN 基板の強度に直接影響を及ぼす AlN 白板の高強度化について、金属 Al 直接窒化法と Al_2O_3 還元法の AlN 粉末を用い、今まで触れられていなかった Y_2O_3 - Al_2O_3 系状態図の液相線からの視点に基づき、量産レベルで作製した AlN 白板の高強度化を検討した。

3-2-2 高強度化への考え方

AlN 白板はセラミックス焼結体であるから、その強度を向上させるには表面に存在するキズ等の欠陥を少なくすることも重要である。例えば、AlN 白板を焼成した後、ホ

ーニング等で AlN 白板表面の粗さを低減する。更には、その AlN 白板をアニールし、白板表面を平滑にすることなどが考えられる。

一般的にセラミックスの強度は焼結後の粒子の大きさに影響すると言われている。粒子が細かいほど焼結体の強度は高い⁴⁾。AlN 白板も同様に白板組織の結晶粒子径に着目した。Y₂O₃ を焼結助剤として用いる場合、AlN の焼結は液相焼結であるので、析出する AlN の結晶粒子径は生成される液相の組成、液相量などの焼結条件によって大きく左右される。

AlN 焼結時の粒成長を抑えるには、液相量が多く、焼成エネルギーが小であることが好ましいことが記載されている⁵⁾。図 3-2-1 に示す Y₂O₃-Al₂O₃ 系の状態図には 2Y₂O₃・Al₂O₃, Y₂O₃・Al₂O₃, 3Y₂O₃・5Al₂O₃ を析出する液相線が 3 種存在する。2Y₂O₃・Al₂O₃ を析出する液相線は Y₂O₃・Al₂O₃ を析出する液相線に比べ、組成範囲が広く、量産レベルでの液相焼結には最適であろうことが推察される。更に、金属 Al 直接窒化法で得られた AlN 粉末は粒度分布も広く、粒子一つ一つが保持する酸素量も異なり、広範囲の液相組成で焼結することが推察される。また、3Y₂O₃・5Al₂O₃ を析出する液相線は液相を作るためには Al₂O₃ ではなく、Y₂O₃ rich な組成が必要となる。このように Y₂O₃-Al₂O₃ 系の状態図から解釈できる知見を下に AlN 白板の高強度化を含めた焼結メカニズムについて検証実験を試みた。

3-2-3 現行の焼結条件の検証実験

(1) 実験手順

AlN 白板の作製フローを図 3-2-2 に示す。AlN 粉末は 3-1 章に示した A-2(AP-50), B-2(AP-10)と Al₂O₃ 還元法による AlN 粉末(T-CO)を用い、焼結助剤 Y₂O₃ の粒度、焼結助剤との混合条件と焼結条件を変化させて AlN 白板を作製した。得られた AlN 白板は JISR1601 の 3 点曲げ強度、X 線回折で粒界相の同定を行った。また、AlN 焼結には Y₂O₃-Al₂O₃ 系の状態図の液相線が重要な役割を果たしているため、バルク組成を明らかにするため、脱脂後の酸素も測定し、その酸素量から Al₂O₃ の成分量を算出した。

(2) 結果と考察

今回の原料、混合条件と焼結条件によって得られた AlN 白板の曲げ強度と粒界相の同定結果を表 3-2-1 に示す。また、AlN の焼結には Y₂O₃-Al₂O₃ 系の状態図のバルク組成が重要であることより、この表には脱脂後の酸素も含めた。この結果から金属 Al

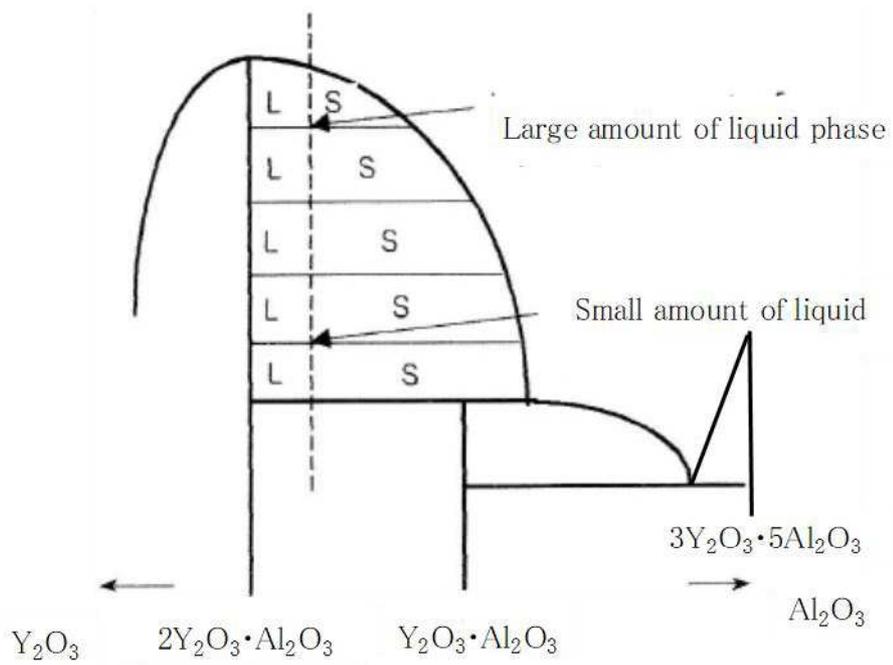


Fig. 3-2-1 Phase diagram of Y_2O_3 - Al_2O_3 system and the amount of liquid phase.

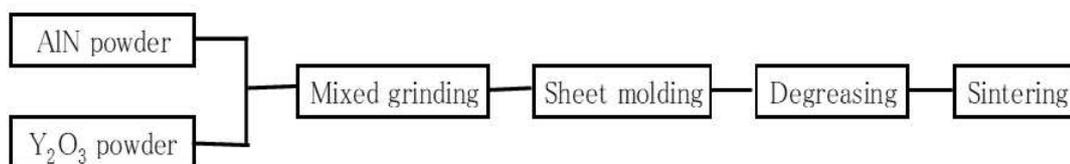


Fig. 3-2-2 Production method for AlN substrate.

Table 3-2-1 Effect of oxygen content of AlN powders after degreasing on bending strength and grain boundary phase obtained by various sintering conditions.

	Y ₂ O ₃	Added amount	Mixed time	Oxygen content after degreasing	Sintering condition		Bending strength	Grain boundary phase		
	Granularity	/ mass%	/ h	/ mass%	Tem. /°C	Time/h	/ MPa	2:1	1:1	3:5
A-2	Coarse	4.0	1	2.8	1900	0.75	294	×	○	○
(AP-50)	Fine	4.0	1	2.8	1850	4	363	×	○	○
B-2	Fine	4.0	4	3.2	1900	4	294	×	○	○
(AP-10)	Fine	4.0	4	3.2	1850	4	294	×	○	○
	Fine	4.0	4	3.2	1850	4	274	×	○	○
	Fine	2.5	4	2.6	1850	4	265	×	○	⊙
T-CO	Fine	4.0	4	2.2	1800	2	392	○	○	×

2:1; 2Y₂O₃·Al₂O₃, 1:1; Y₂O₃·Al₂O₃, 3:5; 3Y₂O₃·5Al₂O₃

×: Not detected, ○, ⊙: Detected

直接窒化法の AlN 粉末を用いた白板強度の大半は Al₂O₃ 還元法の AlN 粉末を用いた白板強度の 70%程度であった。Al₂O₃ 還元法の AlN 粉末を用いた高強度の白板の粒界相は 2Al₂O₃・Al₂O₃ と Al₂O₃・Al₂O₃ であり、金属 Al 直接窒化法の AlN 粉末を用いた低強度の白板の粒界相は Al₂O₃・Al₂O₃ と 3Al₂O₃・5Al₂O₃ であった。つまり、AlN 白板の強度の向上には、焼結温度まで AlN 粉末の酸化を防止し、2Al₂O₃・Al₂O₃ が析出する液相線で焼結することが好ましいことがわかった。これらの知見は考え方のところで述べたことに一致している。

次に、上記実験に用いた各サンプルの脱脂後の酸素量を基に Y₂O₃ と Al₂O₃ の重量を算出し、それをバルク組成と考え、Y₂O₃-Al₂O₃ 系の状態図の中に大まかな領域として表示した(図 3-2-3)。この結果より、バルク組成は A-2(AP-50)、B-2(AP-10)も含め、脱脂時にも酸化を受けにくい Al₂O₃ 還元法の AlN 粉末でも 3Y₂O₃・5Al₂O₃ より少し Al₂O₃ rich 側の組成であった。また、AlN 粉末中の表面酸素が下記反応式に沿う挙動をとっても、バルク組成は 2Al₂O₃・Al₂O₃ を析出する液相線の組成には届かない。従って、AlN 粉末中の酸素は AlN 結晶粒子中に固溶した形態などで多く残っていることが推察される。



以上の結果から AlN 白板の強度は Al₂O₃-Al₂O₃ 系状態図の液相線の内、2Al₂O₃・Al₂O₃ を析出する広い液相組成の液相線が最適であると言える。また、AlN 粉末中の酸素は全て Al₂O₃ に寄与していないことより、Y₂O₃-Al₂O₃ 系の液相を形成する新たな考え方が必要となる。

3-2-4 粒界相の生成と析出挙動の実験

AlN 粉末の液相焼結は Y₂O₃-Al₂O₃ 系状態図の液相線が重要な役割を果たしているため、Y₂O₃-Al₂O₃ 系状態図中の粒界相の生成挙動を X 線回折で調査した。

(1) 結果と考察

デンカの AlN 粉末(B-2)と AlN 粉末(T-CO)に焼結助剤 Y₂O₃ を用いた AlN 焼結中の粒界相の生成順序を下記に示す。また、粒界相の生成と AlN 及び粒界相の析出挙動の模式図を図 3-2-4、図 3-2-5 に示した。

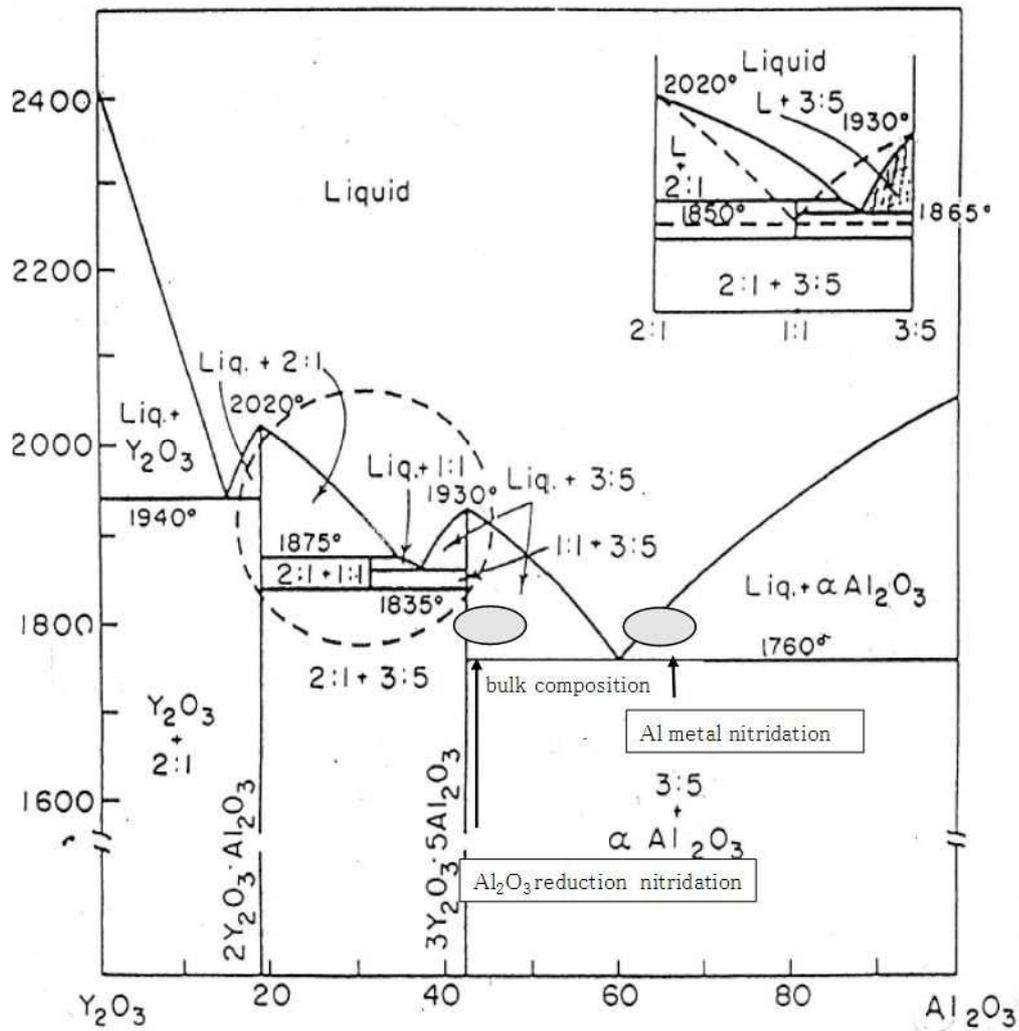


Fig. 3-2-3 The calculated bulk composition in Y_2O_3 - Al_2O_3 system.

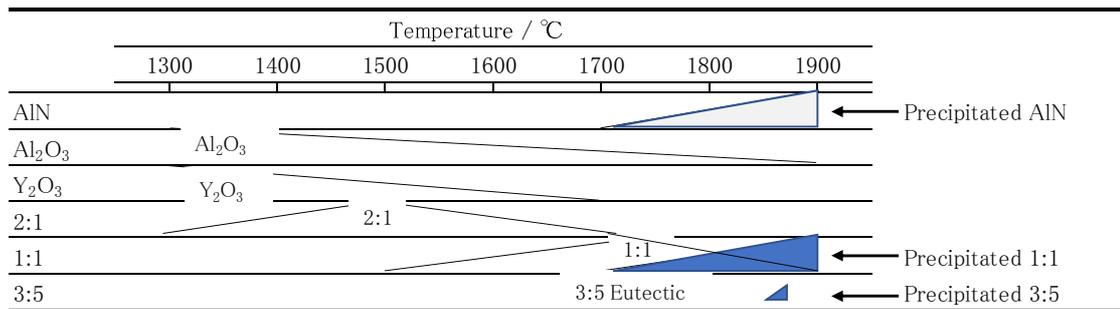


Fig. 3-2-4 Schematic diagram of generation and precipitation behavior of grain boundary phases in Y_2O_3 - Al_2O_3 system (aluminum metal nitridation method).

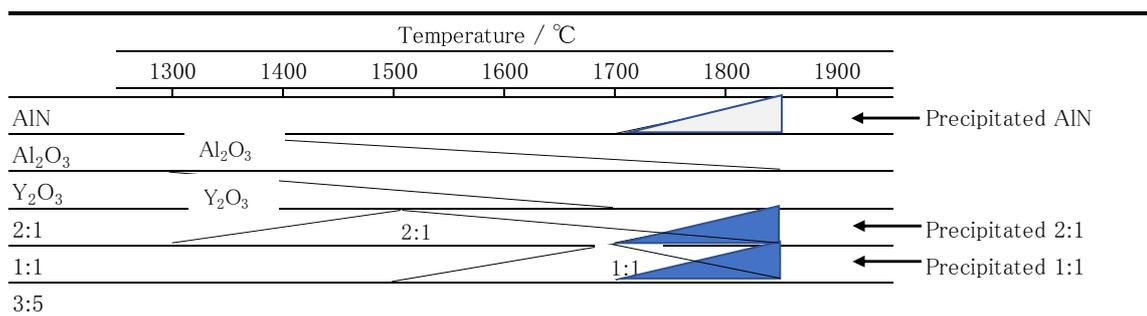
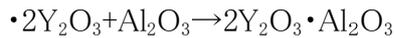


Fig. 3-2-5 Schematic diagram of generation and precipitation behavior of grain boundary phases in Y_2O_3 - Al_2O_3 system (alumina reduction method).

①金属 Al 直接窒化法 AlN 粉末の場合の粒界相の生成順序(～1700℃)



②Al₂O₃還元法 AlN 粉末の場合の粒界相の生成順序(～1700℃)



このように AlN 粉末に Y₂O₃ を添加した液相焼結は、Y₂O₃ が 1300℃付近から AlN 粉末中の表面酸素と反応し、Y₂O₃ 側の固相 2Y₂O₃・Al₂O₃ が生成し、1700℃付近から生成した 2Y₂O₃・Al₂O₃ と AlN 粉末中の酸素が反応し、液相を形成しながら AlN と 2Y₂O₃・Al₂O₃ を析出する液相焼結が始まる。2Y₂O₃・Al₂O₃ に続いて生成する Y₂O₃・Al₂O₃ も同様な挙動を示すが、両者の違いは液相線の組成範囲である。つまり、2Y₂O₃・Al₂O₃ を析出する組成範囲の広い液相線の方が温度・組成を制御し易いので、高強度化に適した液相焼結と推察される。一方、Y₂O₃・Al₂O₃ を析出する液相線は液相組成の範囲が狭く、酸素を多く含有する微粉近傍では全ての相が液相となることも想定されるので、高強度化には不適であろうと推察される。

3-2-5 3Y₂O₃・5Al₂O₃ の役割検証実験

金属 Al 直接窒化法 AlN 粉末には焼結体中に必ず 3Y₂O₃・5Al₂O₃ が存在するので、その役割について、AlN 粉末と Y₂O₃ 粉末の混合粉末に更に Al₂O₃ 粉末を添加し、X 線回折で Y₂O₃・Al₂O₃、3Y₂O₃・5Al₂O₃ の生成挙動とアルキメデス法による AlN 焼結体の密度を調査した。

(1) 結果と考察

Y₂O₃-Al₂O₃ 系状態図の粒界相の析出挙動と AlN の密度の結果を表 3-2-2 に示す。この結果より、金属 Al 直接窒化法の AlN 粉末に Y₂O₃ 粉末を 4 mass% 添加する作製プロセスでは、3Y₂O₃・5Al₂O₃ の生成量が多くなると AlN の焼結体密度が低くなった。焼結開始温度 1700℃以前に 3Y₂O₃・5Al₂O₃ が生じると液相が生成しづらいようである。つまり、3Y₂O₃・5Al₂O₃ を析出する液相線には、3Y₂O₃・5Al₂O₃ より Y₂O₃ 成分が多い組成物と反応しなければならないが、上述したように、金属 Al 直接窒化法の AlN 粉末では、焼結が始まる 1700℃付近では既に Y₂O₃ は消費されており、液相を生成させる

Table 3-2-2 Relationship between the density and grain boundary phase of AlN substrate obtained by Y_2O_3 and Al_2O_3 addition to AlN powders as sintering aids at 1850°C for 4 h.

B-2/AP-10	Y_2O_3	Al_2O_3	Density	Grain boundary phase	
/ mass%	/ mass%	/ mass%	/ %		
96	4	0	Large	Large	Small
95	4	1	↑	1:1	3:5
94	4	2		Small	
94	4	3			
92	4	4	Small	Large	

Sintering condition : at 1850°C for 4h

ことが難しい。従って、 $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ は AlN の液相焼結には寄与していないと考えられる。

3-2-6 高強度 AlN 白板の作製実験

今まで述べてきたように AlN の液相焼結には $Y_2O_3-Al_2O_3$ 系の状態図の $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ と $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ を析出する液相線が重要な役割を果たしている。この固相は Y_2O_3 と Al_2O_3 の反応により生成するが、生成順序は Y_2O_3 側の組成からである。更に、 $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ 組成が大量に生成すると、液相が生成しづらくなるので、焼結時に温度を上げて液相を作る必要が生じる。

以上より、金属 Al 直接窒化法の AlN 粉末に焼結助剤 Y_2O_3 を添加し、高強度の AlN 白板を作製するには下記事項に留意する必要がある。

① 低酸素 AlN 粉末の活用

◇例えば、B-2(AP-10)より粉砕時間の短い A-2(AP-50/粒度は粗いが、酸素は少ない)を利用する。

◇脱脂時にも酸化に注意を払う。

◇金属 Al 直接窒化法の少し粗い AlN 粉末を用いるので、均一な液相形成のため Y_2O_3 の分散も重要となる。

② $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ の生成防止

◇1000℃付近からの昇温速度を上げる。

以上より、AlN 粉末は少し粗めで焼結助剤 Y_2O_3 と事前混合した原料を用い、焼結条件としては 1000℃からの昇温を上げると共に温度も少し低めに設定した高強度白板の作製実験を行った。作製実験フローを図 3-2-6 に示す。尚、得られた AlN 白板の強度は 3 点曲げ強度、粒界相は X 線回折、焼結体の組織は SEM 観察で評価した。

(1) 結果と考察

高強度 AlN 白板の作製実験に於いて、焼結時の昇温速度と焼結温度を変化させた AlN 白板の強度結果を表 3-2-3 に示す。AlN 白板の高強度化への考え方通り、昇温速度を速めて $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ を出来るだけ多く析出させる液相線で焼結させれば金属 Al 直接窒化法で合成された酸素の多い AlN 粉末でも Al_2O_3 還元法の AlN 粉末を用

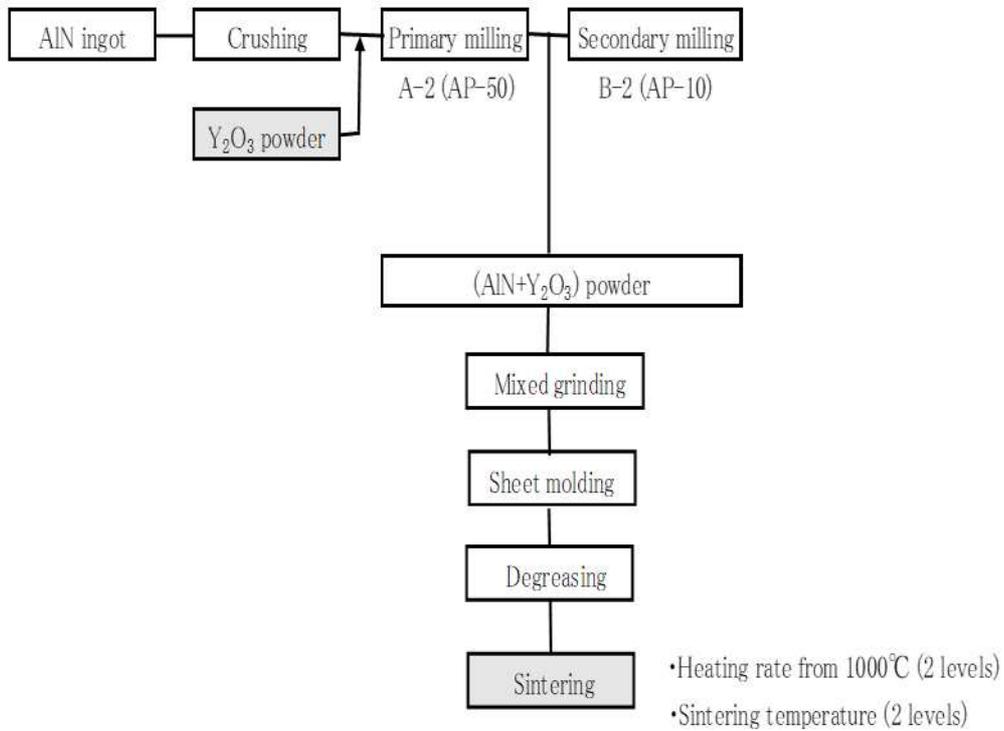


Fig. 3-2-6 Production method for high strength AlN substrate.

Table 3-2-3 Effect of the heating rate from 1000°C on bending strength of AlN substrates. n=50

	Heating rate from 1000°C / °C·h ⁻¹	Sintering condition	Bending strength / Mpa		
			Average	Max.	Min.
Improved process	10	1860°C × 1 h	392	431	362
Conventional process	2.7	1900°C × 4 h	294		

いた白板強度と同等な 390MPa を得た。図 3-2-7 に AlN 粉末の酸素量大小別の AlN 白板強度と代表的な組織を示す。AlN 粉末の酸素が過多で昇温速度が遅い場合の焼結では、多量の $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ が生成し、液相領域を作るために焼結温度を高め設定せざるを得なくなり、液相に AlN 結晶粒子が浮かぶような組織となった。また、AlN 粉末の酸素が少なく、昇温速度を速めた場合では、低い焼結温度でも焼結に足る液相が存在し、析出した AlN 結晶粒子の稜線が明瞭に表れた組織になっている。この組織の違いが強度に反映されていると考えている。

3-2-7 まとめ

銅回路 AlN 基板の強度に直接影響を及ぼす AlN 白板の高強度化につき、金属 Al 直接窒化法と Al_2O_3 還元法の AlN 粉末を用い、AlN 白板の強度につき、今まで触れられていなかった $Y_2O_3-Al_2O_3$ 系状態図の各種液相線からの視点で量産レベルにおける AlN 白板の強度と組織の関係を検討した結果、次のことがわかった。

(1) 焼結メカニズム

Y_2O_3 を焼結助剤として用いた AlN の焼結は昇温時に粒界相を生成し、1700°C 近辺からその粒界相が AlN 粉末中の酸素 (Al_2O_3) と反応し液相を作り、焼結していることがわかった。 $Y_2O_3-Al_2O_3$ 系では $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ を析出する液相線が最適な液相組成と考えられる。

(2) 高強度 AlN 白板作製の最適焼結条件

- ① AlN 白板の強度向上には AlN の液相焼結の液相量が重要であり、 $Y_2O_3-Al_2O_3$ 系の状態図であれば $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ を析出する組成範囲の広い液相線を活用することが好ましい。
- ② AlN 粉末中の酸素が少なく、脱脂時にも酸化量も少ない Al_2O_3 還元法の AlN 粉末は容易に高強度の AlN 焼結体が得られるが、金属 Al 直接窒化法から得られた AlN 粉末は表面酸素が多く、しかも、一つ一つの粒子の酸素保持量が異なるので、 $Y_2O_3-Al_2O_3$ 系の状態図を理解し、適切な液相線で焼結しなければ、高強度 AlN 白板は得られない。
- ③ 具体的には、金属 Al 直接窒化法の AlN 粉末ではできるだけ酸素の少ない AlN 粉末を用い、昇温時に $Y_2O_3-Al_2O_3$ 系状態図中の $3Y_2O_3 \cdot 5Y_2O_3$ が出来るだけ生成ないように昇温速度を速め、 $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ が析出する液相線で焼結すれば、高強度の AlN 白板が得られる。

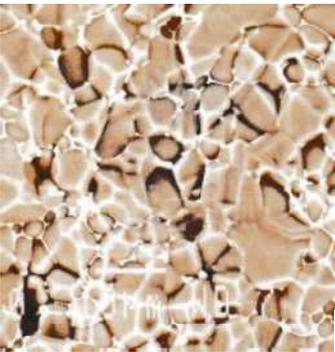
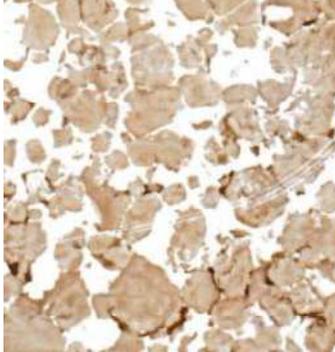
	High bending strength (392 MPa)	Low bending strength (265 MPa)
Texture		
Mother phase	•Crystal ridge is clarity.	•Crystal looks like floting in the liquid phase.
Grain boudary phase	• $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3 > 3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$	• $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3 < 3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$

Fig. 3-2-7 Typical texture of the high and low bending strength of AlN substrates.

(3) 高強度 AlN 白板の組織

- ① 高強度の AlN 白板の組織は稜線が明瞭な小さな AlN 結晶粒に覆われているが、低強度の AlN 白板の組織は稜線が不明瞭で大きな AlN 結晶粒で構成されている。

3-2-8 今後の展開

一般的にセラミックスの強度は、焼結体を構成している結晶粒子が小さく、粒界相が三重点に存在することが好ましいと言われている。AlN 焼結体もその考えからすると、もう一工夫する余地がある。つまり、析出後の結晶粒子径の成長を抑えることが出来ればもう一段強度が向上すると考えられる。

先行的な実験として、焼結後の冷却速度を速めることにより、AlN 焼結体の強度と組織を調べた。その結果を図 3-2-8 に示す。この結果から、予測していたような小さな AlN 微粒子で構成される組織が得られた。更に、その AlN 白板表面を平滑にするため、1200°C程度でアニールすることにより、金属 Al 直接窒化法の AlN 粉末でも Al₂O₃還元法の AlN 粉末と同程度の 431 MPa の高強度 AlN 白板を試作できた。

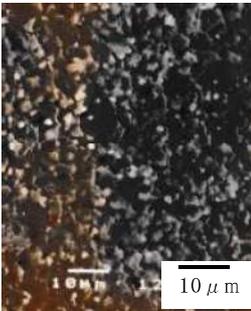
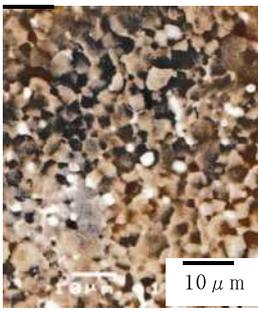
Cooling rate	$15^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$	$5^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$
Bending strength / MPa	431	392
Texture		

Fig. 3-2-8 Effect of the cooling rate on bending strength and texture of AlN substrates.

3-3-9 参考文献

- 1) 大石克嘉, 中央大学理工学研究所年報, (2010).
- 2) 金近幸博, 菅原 研, 藤井彩子, 青木洋人, 佐藤秀樹, 第 22 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム, 29-30 (2012).
- 3) 金近幸博, エレクトロニクス実装学会誌, **15**, 185-189 (2012).
- 4) 米屋勝利, 井上寛, *J. ceram. Soc. Jpn.*, **77**, 30-37 (1969).
- 5) 田辺正彦, 松原秀彰, William Rafaniello, *J. Am. Ceram. Soc.*, **105**, 928-933 (1997).

3-3 AlN 白板の高熱伝導化研究

3-3-1 はじめに

最近のロボットやモーター等の産業機器の高性能化に伴い、半導体素子(Si チップ)の発熱の問題から銅回路 Al_2O_3 基板 ($30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) から銅回路 AlN 基板 ($130 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) への代替が始まっている。また、自動車、鉄道などへの対応に向けて更なる高熱伝導化が求められている。

本章では、従来の AlN 焼結体の高熱伝導化の研究^{1)~4)}、3-1 章のペレットに成形した高熱伝導化の基礎実験と 3-2 章の AlN 白板(所定のパターンを持つ AlN 焼結体)の高強度化研究で見出した粒界相の生成と析出挙動の結果をベースにドクターブレード、押出成形、大型焼結炉などを用いた量産レベルで高熱伝導 AlN 白板を作製する場合の AlN 粉末に求められる特性と焼結条件を検討した。

3-3-2 高熱伝導化への考え方

3-1 章の金型プレス成型によるペレットを用いた高熱伝導化の基礎実験と 3-2 章の量産レベルに相当する AlN 白板の高強度化実験における粒界相の生成と析出挙動をベースに AlN 焼結体の高熱伝導化に影響を及ぼす金属 Al 直接窒化法 AlN 粉末に求められる特性と高熱伝導組織について下記整理した。

(1) 高熱伝導 AlN 白板に求められる金属 Al 直接窒化法 AlN 粉末の特性

- ◇AlN 粉末中の酸素は少ない方が好ましい。
- ◇特に、AlN 粉末中の内部酸素は少ない方が良い。
- ◇脱脂、昇温時に酸化され難い AlN 粉末が好ましい。
- ◇金属 Al 直接窒化法から得られた AlN 粉末であれば、内部酸素が 0.2 %程度で 3-1 章で述べた D-2, E-2 のような窒素分圧が低く、高温で窒化された結晶化度の高い粉末が好ましい。

(2) 高熱伝導 AlN 白板の組織

- ◇析出した AlN 結晶の稜線が明瞭な程、高熱伝導を呈する。
- ◇粒界相は三重点に明瞭な結晶面を持って析出した組織が好ましい。

(3) 適正な液相線での焼結

- ◇AlN の焼結には $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系状態図の適正な液相線で焼結することが重要である。具体的には $2\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ を析出する液相線が好ましい。

以上より、金属 Al 直接窒化法の AlN 白板の高熱伝導化に求められる粉体特性を 図 3-3-1 に、模式図を 図 3-3-2 示す。AlN の理論熱伝導率が $285 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 程度であるので、AlN 焼結体中の粒内にはかなりの酸素が残っているのではなかろうかと考えている。

3-3-3 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系における AlN 焼結体の高熱伝導化(仮説)

3-2 章の量産レベルで高強度 AlN 白板を生産する場合の焼結条件の研究で得た知見・データ(表 3-2-3, 表 3-2-4, 図 3-2-3)から $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の焼結には液相線が重要な役割を果たしていることがわかった。従って、AlN 白板の高熱伝導化においても適正な液相線が存在すると考えた。

(1) 粒界相の生成挙動と酸素供給源

- ◇ Y_2O_3 を焼結助剤に用いる場合、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系に於ける粒界相は Y_2O_3 側から $2\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ の順に生成する。
- ◇ Al_2O_3 の供給源は AlN 粉末中に存在する酸素である。
- ◇ また、脱脂工程の酸素増加も Al_2O_3 の大きな供給源である。

(2) 仮説

① 適正な液相線による焼結

◇ 昇温中に $3\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ が多く生成すると、 $3\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ を活用した新たな液相は Y_2O_3 rich の $2\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ または $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ との固相反応が求められ、高熱伝導化に必要な酸素トラッピングは期待できない。従って、 $2\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ または $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ が析出する液相線が好ましい。

◇ つまり、液相焼結時までには酸素トラップの役割を果たす Y_2O_3 , $2\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ を残しておく必要がある。

◇ 更に、液相焼結を容易にさせるためには、液相線の組成範囲が広いことも重要である。具体的には、図 3-3-3 の $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 状態図の II, I 領域ではなく、III 領域の液相線下で焼結させることが好ましい。II 領域は液相組成の範囲が狭く制御が難しい。また、I 領域では新たな液相を作るためには Y_2O_3 rich な組成が必要であり、液相作成は難しいと考えられる。

② 適正な液相線で焼結するための条件

◇ III, II 領域の液相線への昇温条件は出来るだけ $3\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ が生成しないように焼結温度まで到達させることが重要である。操作条件としては 3-2 章の知見

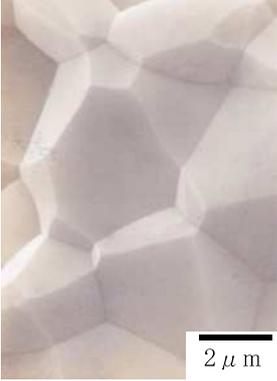
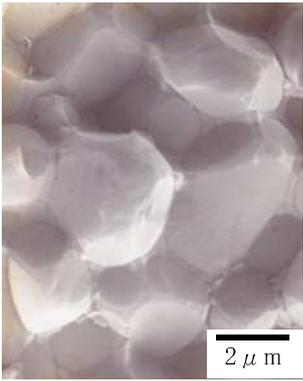
	240 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹ (E-2)	150 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹ (C-2)
Total oxygen content / mass%	0.5	1.3
Internal oxygen content / mass%	0.2	0.4
Crystallinity	Strong	Weak
SEM		
Grain boundary phase	N.D.	Y ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃

Fig. 3-3-1 The typical texture and powder properties for high thermal conductivity AlN bodies (Fig. 3-1-12).

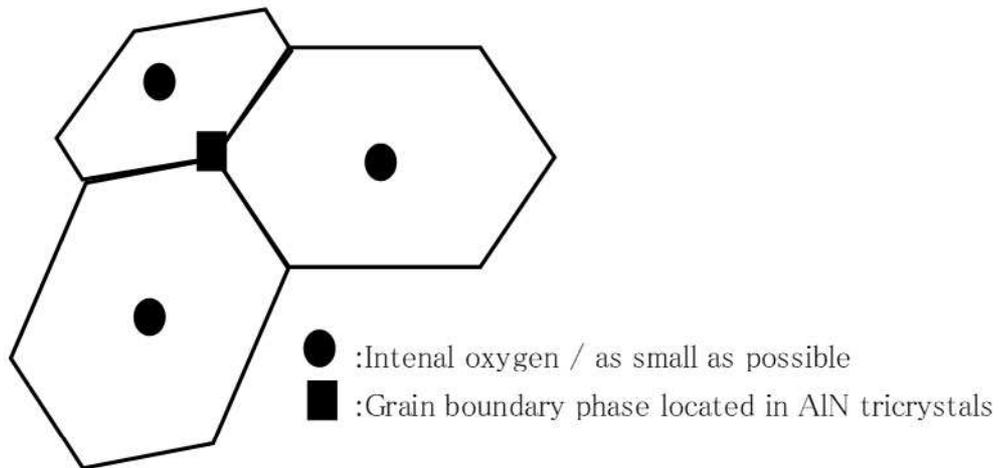


Fig. 3-3-2 Ideal texture for high thermal conductivity AlN substrate.

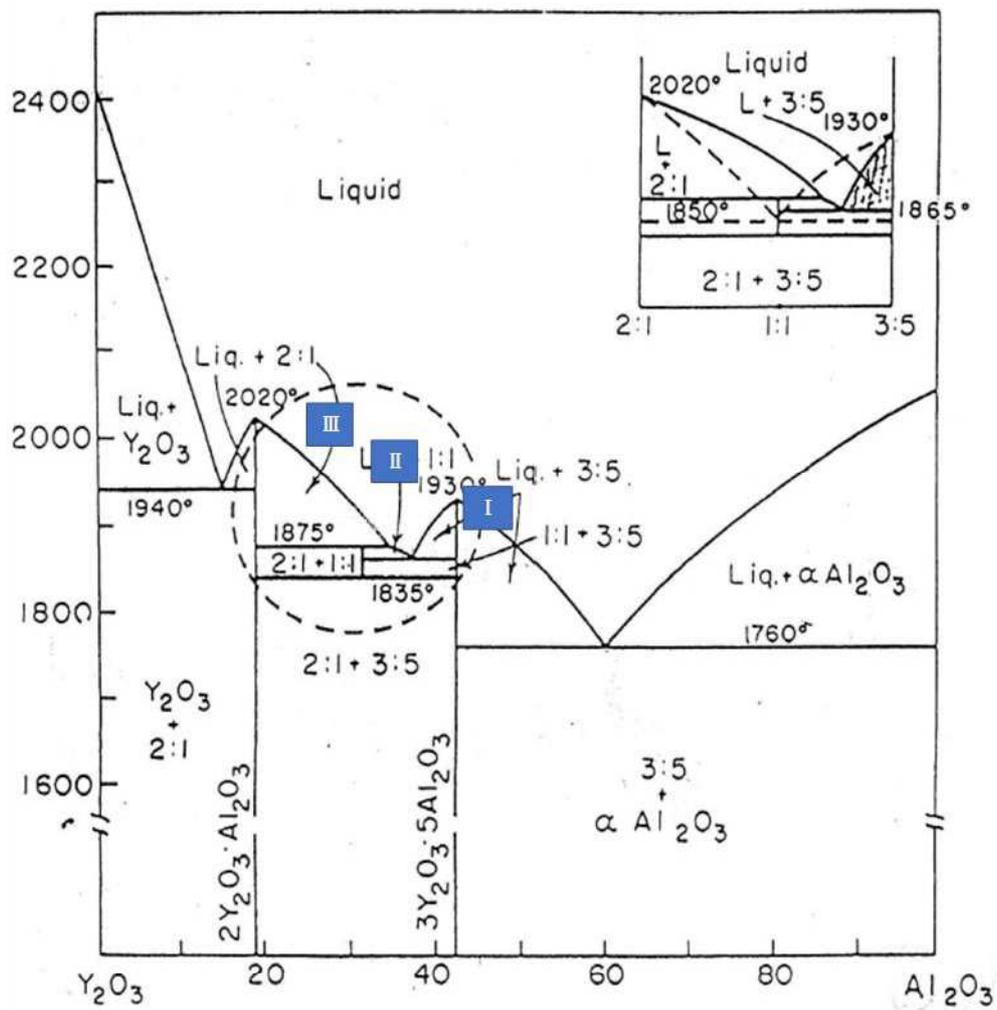


Fig.3-3-3 Three liquidus line for sintering AlN powders in Y_2O_3 - Al_2O_3 system.

から 1000°Cからの昇温速度を速めることが好ましい。

◇高熱伝導化は AlN 粉末の表面酸素、内部酸素を Y_2O_3 でトラップすることにより、高熱伝導化が達成されるので、AlN 粉末としては表面酸素が少ないものが好ましい。金属 Al 直接窒化法の場合、表面酸素含有量を少なくさせるため、少し粗い粒子を使用することも一つの方策である。

◇この場合、均質化のため Y_2O_3 の分散を十分に考慮しなければならない。例えば、AlN 粉末の作製時では AlN インゴットの粉砕中に Y_2O_3 を加えるなどの工夫が必要である。

3-3-4 高熱伝導 AlN 白板の作製実験

上記仮説事項を盛り込んだ高熱伝導 AlN 白板の作製フローを図 3-3-4 に示す。AlN 粉末は 3-1 章に示した A-2(AP-50)、B-2(AP-10)と T-CO(Al_2O_3 還元法による AlN 粉末)を用い、焼結助剤 Y_2O_3 を加え、昇温条件と焼結条件を変化させて高熱伝導 AlN 白板を作製した。得られた高熱伝導 AlN 白板の熱伝導率はレーザーフラッシュ法、粒界相は X 線回折、組織は SEM 観察により評価した。

3-4-5 結果と考察

現行の製造プロセスに上記の AlN 粉末を用い、昇温条件と焼結条件を変化させて得られた AlN 白板の熱伝導率と組織の SEM 写真の結果を表 3-3-1 と図 3-3-5 に示す。この結果より、金属 Al 直接窒化法の AlN 粉末の場合、粉砕、混合、脱脂時の耐酸化性は同じと考えるならば、粒子が少し粗いが、全酸素が少ない粉末の方が熱伝導率は高くなっている。また、熱伝導率への昇温速度の影響は全酸素が同じであれば、昇温速度の速い方が熱伝導率は高くなっている。これは 金属 Al 直接窒化法、 Al_2O_3 還元法の両 AlN 粉末とも言える。

このことより、AlN 白板の高熱伝導化には AlN 粉末中の酸素及び粉砕、混合、脱脂時までのトータル酸素が少ないものが好ましい。また、高熱伝導化には内部酸素と焼結時まで増加した表面酸素を Y_2O_3 でトラップしなければならないが、 Y_2O_3 は反応性に富んでいるため、昇温が遅いと液相焼結時に酸素トラッピングの効果が無い $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ を生成するので、 Y_2O_3 が AlN 粉末の表面酸素と反応する温度帯を短時間で越えて液相焼結温度に達することも重要であることがわかった。

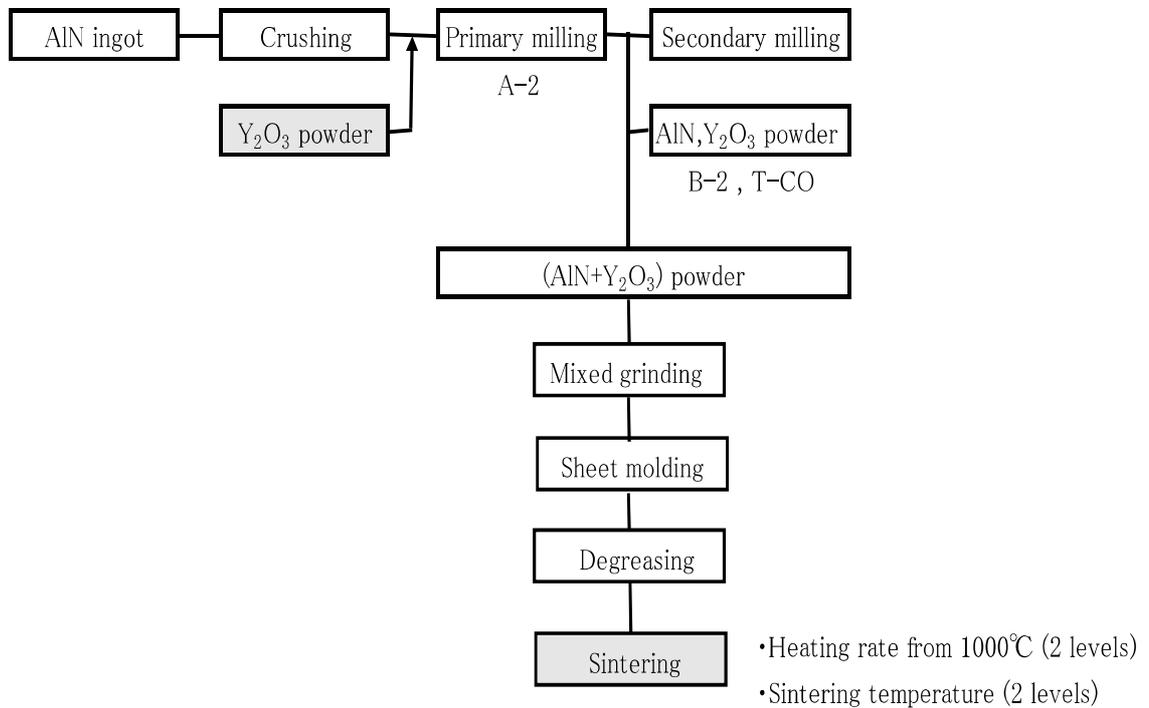


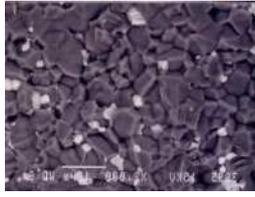
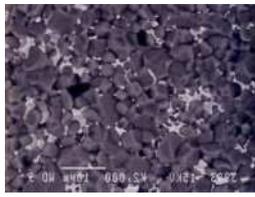
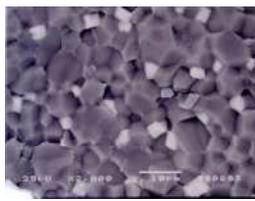
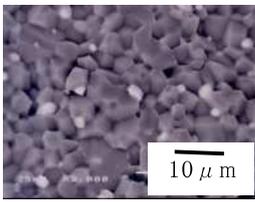
Fig. 3-3-4 Production method for high thermal conductivity AlN substrate.

Table 3-3-1 Bending strength and thermal conductivity of AlN substrates obtained by various sintering conditions.

	Oxygen content / mass%	Heating rate from 1000°C / °C · h ⁻¹	Sintering condition	Bending strength / Mpa	Thermal conductivity / W · m ⁻¹ · K ⁻¹
A-2	0.7	15	at 1860°C for 4 h	392	150
B-2	1.0	5	at 1900°C for 4 h	294	130
T-CO	1.4	15	at 1860°C for 4 h	392	200
		5		441	180

A-2, B-2 : Aluminum metal nitridation method

T-CO : Alumina reduction method

	Heating rate from 1000°C / °C · h ⁻¹	Grain boundary phase	Texture
A-2	15	II (1:1 > 3:5)	
B-2	5	I (3:5 > 1:1)	
T-CO	15	III (2:1+1:1)	
T-CO	5	II (1:1 > 3:5)	

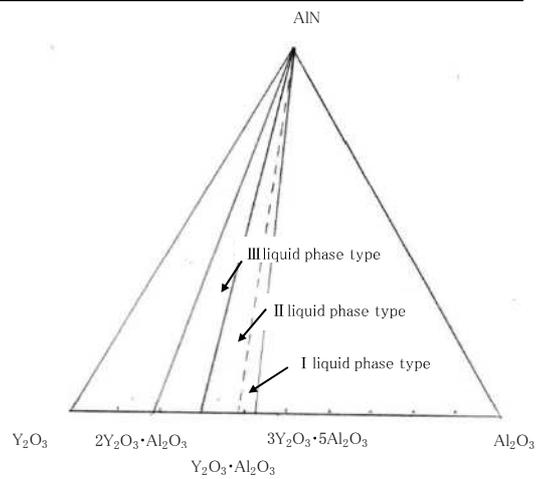


Fig. 3-3-5 Effect of heating rate from 1000°C on grain boundary phases and texture of AlN substrates.

しかし、両合成プロセスで得られた AlN 粉末で作製された AlN 白板の熱伝導率は焼結時の昇温速度高めた場合でも金属 Al 直接窒化法の粉末では、 $150 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ である。一方、 Al_2O_3 還元法の粉末では、 $200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ であり、 $\Delta 50 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 程度のバイヤスがある。これが合成プロセスの違いによる AlN 粉末のポテンシャルと考えている。この原因を一つ挙げるならば AlN 粉末の耐酸化性である。 Al_2O_3 還元法の気相法から生成した AlN 粉末は脱脂時の耐酸化性が高い。更に、 Y_2O_3 との反応が遅く焼結時に AlN 粉末の内部酸素をトラッピングする Y_2O_3 が多く残っていることも一因と考えている。

また、高熱伝導の AlN 白板の組織には明瞭な稜線を有する AlN が観察されると共に粒界相も 3 重点に位置し、明瞭な稜線を呈している。

以上より、AlN 粉末の脱脂工程までの酸素と焼結温度に至るまでの昇温速度の管理を厳重に行えば量産レベルで $200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ の高熱伝導 AlN 白板も作製可能である。

3-4-6 まとめ

本章では、量産レベルのドクターブレード、押出成形、大型焼結炉などで高熱伝導 AlN 白板を作製する場合に求められる AlN 粉末の特性と焼結条件を検討した結果、次のことがわかった。

(1) 高熱伝導 AlN 白板作製の昇温・焼結条件

- ① AlN 粉末中の酸素 (Al_2O_3) と添加する焼結助剤 Y_2O_3 が作り出す $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系状態図の液相線を理解した上で焼結することが大切である。
- ② 最適な液相焼結領域は $2\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ を析出する液相組成の広い液相線を活用することである。
- ③ Al_2O_3 還元法の AlN 粉末を用い、 $2\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ を析出する液相線に達するまでに AlN 粉末の酸素をトラッピングする Y_2O_3 , $2\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_{3126}$ を多く残すため、 1000°C からの昇温速度を速め、 Al_2O_3 との反応を抑止すれば $200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ は可能である。
- ④ AlN 粉末中の酸素(工程中に酸化されたものも含む)が多い金属 Al 直接窒化法の AlN 粉末では、昇温中に $2\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ を経て $3\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ が多く生成する。その結果、焼結時、液相を作る Y_2O_3 , $2\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ が欠乏し、AlN 粉末中の内部酸素をトラップすることができず、高熱伝導化が難しいことが

わかった。1000°Cからの昇温速度を速め、 $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ の生成を抑制しても $150 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 程度であり、 Al_2O_3 還元法 AlN 粉末の熱伝導率 $200 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ には及ばななかつた。

(2) 高熱伝導 AlN 白板作製に求められる AlN 粉末の特性

- ① 粒度が揃って耐酸化性に優れている Al_2O_3 還元法の AlN 粉末は高熱伝導が発現し易い。
- ② 粒度が不揃いで酸化されやすい金属 Al 直接窒化法 AlN 粉末でも、例えば、3-1 章の結晶化度の高い E-2, D-2 の粉末であれば、本研究の昇温・焼結メカニズムをベースに作製すれば $200 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ も可能と考えられるが、各工程で配慮すべき点が多く、高熱伝導の白板を大量生産するには難しい粉末と言える。

3-4-7 参考文献

- 1) 酒井利和, 栗山正明, 犬飼隆, 木島剛, *J. ceram. Soc. Jpn.*, **86**, 174-179 (1978).
- 2) 倉元信行, 谷口人文, 沼田吉彦, 麻生功, *J. ceram. Soc. Jpn.*, **93**, 517-522 (1985).
- 3) 岡本正英, 荒川英夫, 大橋正文, 荻原覚, *J. ceram. Soc. Jpn.*, **97**, 1478-1485 (1989).
- 4) 米屋勝利, 井上寛, 柘植章彦, *J. ceram. Soc. Jpn.*, **89**, 658-64 (1981).

3-4 銅回路 AlN 基板の高強度化研究

3-4-1 はじめに

デンカは AlN 材料の 3-5 章で述べる銅回路 AlN 基板の量産プロセスが開発されたことより、AlN 粉末、AlN 白板、銅回路 AlN 基板の一貫生産がスタートした。その後、銅回路 AlN 基板は様々な用途に利用されるようになったが、銅回路 AlN 基板の割れが銅回路 Al_2O_3 基板より発生しやすい問題が生じた。半導体素子の組立工場においては、既存の銅回路 Al_2O_3 基板のラインで組み立てられるが、その際、銅回路 AlN 基板の割れる確率が銅回路 Al_2O_3 基板より高いことがわかった。また、銅回路 AlN 基板を実際に搭載した産業機器に於いて、過酷な環境条件下で銅回路 AlN 基板が割れることもわかってきた。そこで、ユーザーと共に銅回路 AlN 基板の割れ問題について調査した。その結果、銅回路 AlN 基板は銅回路 Al_2O_3 基板より強度が低いことがわかった。組立工場では、工程の見直しなどで AlN 基板の割れを回避できたが、過酷な環境条件下の熱サイクルによる割れは根本的な問題となった。3-3 章では AlN 白板の高強度化に言及したが、

本章では、AlN 白板と Cu 板との接合時の両材料の熱膨張係数の違いにより生じる残留応力に着目し、AlN 白板と Cu 板の接合時に用いる Ag-Cu-Ti(Zr)系ロー材の Ag の Cu 板への拡散から生じる Cu 板の硬さから生じる銅回路 AlN 基板の強度の低下について検討した。

3-4-2 実験方法

(1) 銅回路 AlN 基板の作製方法

① 材料

- ・回路金属 : 無酸素銅板 (C1020p-1/2H)
- ・AlN 白板 : 焼結助剤に Y_2O_3 を使用したデンカの AlN 白板
- ・活性金属法ロー材
- ・金属粉 : Ag 粉, Cu 粉, TiH_2 粉, Zr 粉
- ・溶剤 : テルピネオール
- ・バインダー : PIBMA
- ・混合比 : Ag/Cu/ TiH_2 /Zr/溶剤/バインダー=90/10/3/3/15/5

② サンプルの作成方法

◇ロー材塗布方法

- ・接合ロー材はスクリーン印刷にて、乾燥後約 $9 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ の重量を目安に印刷。

◇接合条件

- ・タングステンヒーター炉内に AlN 白板と同じ大きさで、下記に示す厚みの Cu 板を接触配置し、真空度 1×10^{-6} Torr 程度で接合した。

③ サンプルの形状

◇基板サイズ : 71.5 mm × 36 mm

◇厚み : 0.635 mm (AlN 白板), 0.3 mm (Cu 板/回路側),
0.15 mm (Cu 板/放熱側)

◇パターン形状

図 3-4-1、図 3-4-2 に最終形状を示すが、これは CuCl_2 などによるエッチングでパターンを形成した。銅回路 AlN 基板の抗折強度はパターン形状に左右されるが、ここでは、若干パターンの影響を受ける 3 点曲げ強度測定においてクロスヘッドが銅回路 AlN 基板に当たる個所に隙間のあるパターンを選択した。

(2) 銅回路 AlN 基板強度の評価方法

本報では銅回路 AlN 基板の強度を 3 点曲げ強度による抗折強度として評価した。以下に簡単にその測定方法について説明する。

◇規格 : JIS R1601 に準拠

◇サンプルのセッティング方法 : 図 3-4-3 に示す。

◇クロスヘッドのスパン : 30 mm

◇クロスヘッドのスピード : $0.5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$

◇強度算出方法 : 下記式による。

$$\sigma = 3/2 \times P \times l / (t^2 \times W)$$

σ : 抗折強度 / MPa

t : AlN 白板の厚み

P : 荷重 / N

W : 基板の幅 / mm

l : クロスヘッドのスパン / mm

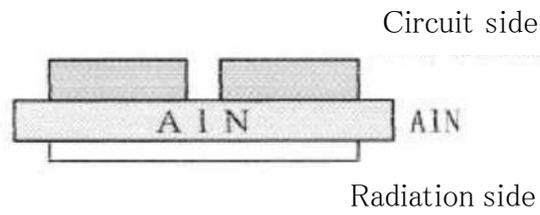


Fig. 3-4-1 Cross section of test sample.

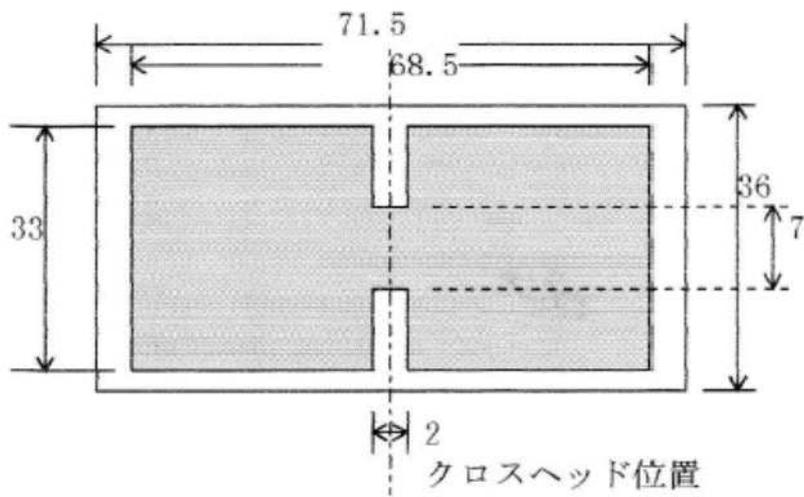


Fig. 3-4-2 Circuit pattern shape of test sample.

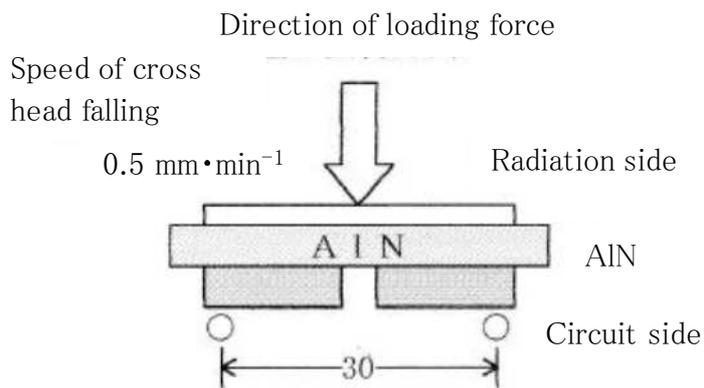


Fig. 3-4-3 Method of sample setting.

(3) モデル実験

AlN 白板強度と接合時の残留応力との関係を明らかにするには、残留応力のない理想的な状態で接合を行う必要がある。本報では、エポキシ系の接着剤を用いて室温で AlN 白板と Cu 板を接着させるモデル実験を行った。

(4) Cu 板中への Ag の拡散距離の測定方法

接合後の Cu 板中への Ag の拡散距離は銅回路 AlN 基板の断面を研磨後、EPMA により、Ag 拡散層の距離を測定した(図 3-4-4)。

3-4-3 結課と考察

(1) 銅板の補強強化

接合時に残留応力がない接合状態、つまり、室温でエポキシ系の接着剤で銅板を接合した銅回路 AlN 基板の強度の結果を表 3-4-1 に示す。AlN 白板の強度と銅回路 AlN 基板との強度差は熱応力の影響がないため、100 MPa 程度生じている。これが接合した Cu 板の補強効果の寄与分と考えられる。

この結果から AlN 白板強度と接合工程での残留応力との関係については、以下の式で表すことが出来る。

$$\sigma(\text{ANP}) = \sigma(\text{BS}) + \sigma(\text{CR}) - \sigma(\text{RS})$$

$\sigma(\text{ANP})$: 銅回路 AlN 基板の強度

$\sigma(\text{BS})$: AlN 白板の強度

$\sigma(\text{CR})$: 銅板の補強効果

$\sigma(\text{RS})$: 接合工程での残留応力

(2) 接合時の発生応力

Cu 板を高温で AlN 白板に接合後、室温まで冷却すると接合品には反りが生じている(図 3-4-4)。この時、AlN 白板を曲げている力が残留応力で、これが銅回路 AlN 基板の強度を低下させている。残留応力は接合→冷却の熱履歴で発生した熱応力の内、室温まで解放されずに残留したものである。発生応力 F は下記式のように表される¹⁾。従って、発生応力 F は AlN 白板と Cu 板の熱膨張差に起因するので、接合温度と室温との温度差 Δt の減少に比例して発生応力 F も小さくなる。更に、薄い銅板を用いると熱応力 F は小さくなる。

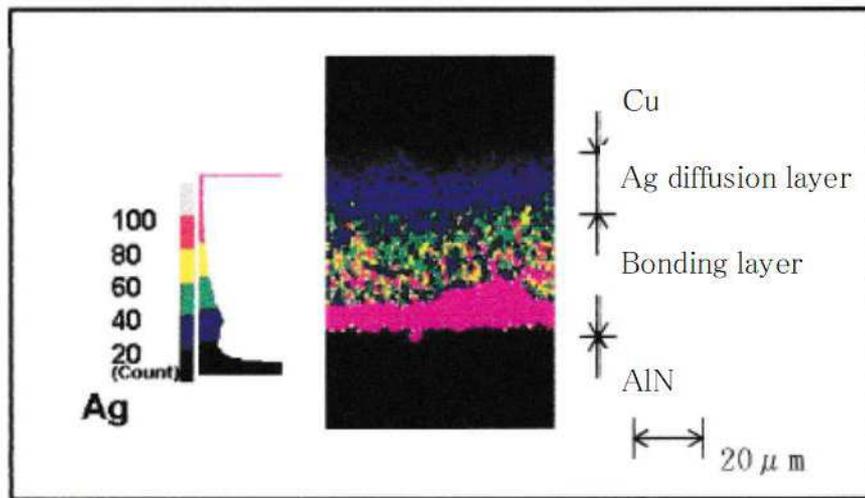


Fig. 3-4-4 Measurement of Ag diffusion distance (EPMA image).

Table 3-4-1 Results of the model experiment.

No.	Bare substrate Bending strength / Mpa	Bonding method (Bonding temperature)	Bonding substrate Bending strength / Mpa
1	270	Active method	243
2	366	(High)	266
3	270	Epoxy resin adhesive agent	375
4	366	(R.T.)	465

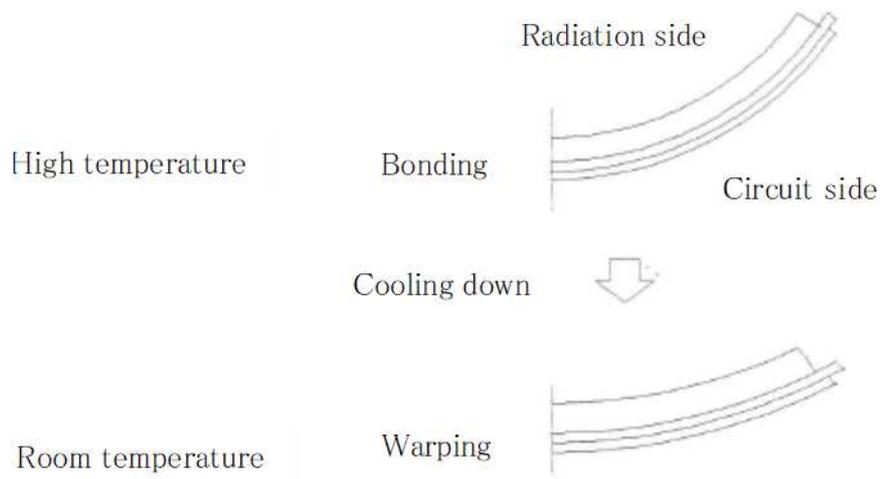


Fig. 3-4-5 Warp of the bonding substrate.

$$F = \Delta \alpha \times \Delta t \times A_A \times E_A / (1 + A_A \times E_A / A_C \times E_C)$$

$\Delta \alpha$: Cu 板と AlN 白板との熱膨張係数の差

Δt : 温度差

A_A : AlN 白板の断面積

A_C : Cu 板の断面積

E_A : AlN 白板の縦弾性係数

E_C : Cu 板の縦弾性係数

(3) 発生(残留)応力の推定

接合条件の内、接合時間を一定とした(30 分)時の接合温度と抗折強度の関係を更に調べると、**図 3-4-5** のようになり、接合温度が高くなると、発生応力(残留応力)も高くなり、結果として、銅回路 AlN 基板の強度は低くなる。因みに接合時の発生応力は前述の式より 800°C で 10 MPa、840°C で 110 MPa となる。

(4) 銅回路 AlN 基板の強度と Ag の拡散距離の関係

上記知見を更に調べると、接合温度が変化すると Cu 板中の Ag の拡散距離が変化していることに気づいた。そこで、Ag の拡散距離と接合温度及び銅回路 AlN 基板の抗折強度の関係を詳細に調査した。種々の接合条件に於ける Cu 板中の Ag の拡散距離を測定した結果を**表 3-4-2** に示す。例えば、接合時間が 30 分の場合について調べると**図 3-4-6** に示すとおり、Ag の拡散距離が接合温度に影響を受けることがわかった。また、**図 3-4-7** に示すように銅回路 AlN 基板の強度と Ag の拡散距離との関係も判明した。従って、接合時に拡散した Ag の距離の分だけ Cu 板が硬くなり、発生応力 F も大となり、それが銅回路 AlN 基板に対する接合時の残留応力となり、強度が低下すると考えられる。

3-4-4 まとめ

銅回路 AlN 基板の強度向上につき、AlN 白板と Cu 板の接合時の Cu 板への Ag の拡散距離の影響について検討した結果、次のことがわかった。

(1) 銅回路 AlN 基板の強度の表式化

Cu 板と AlN 白板とを接着剤による接合した銅回路 AlN 基板の抗折強度から銅

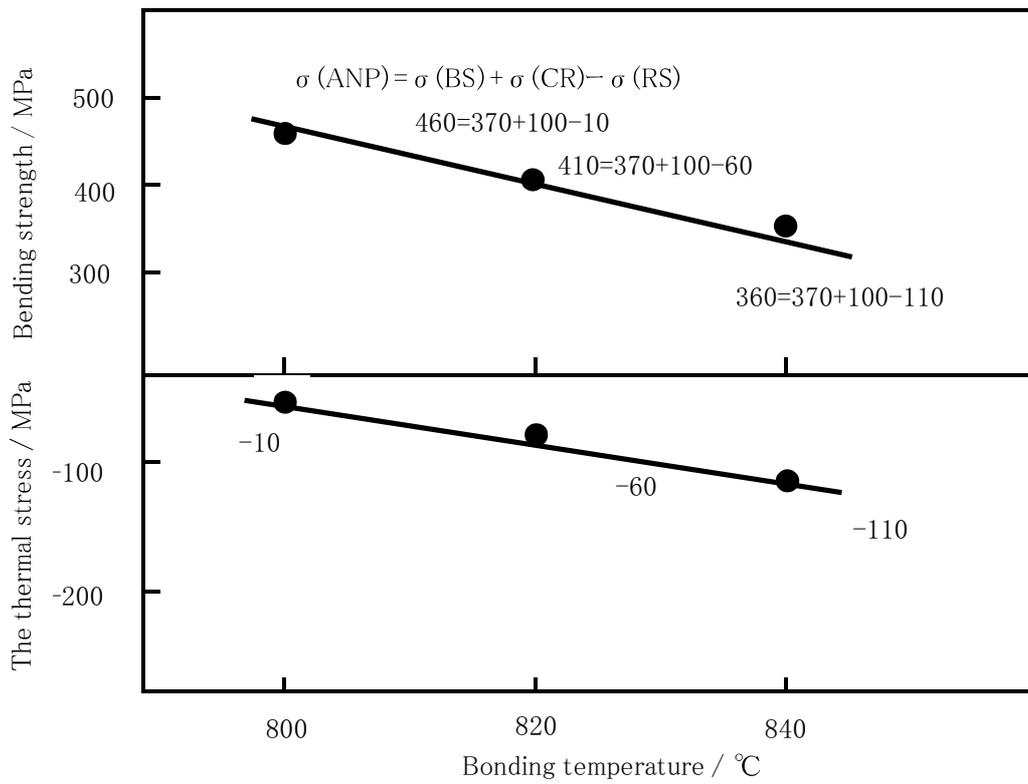


Fig.3-4-5 Relationship between bonding temperature and bending strength and the thermal stress.

Table 3-4-2 The measure results of Ag diffusion distance at some bonding conditions.

No.	Bonding temperature / °C	Time / min.	Ag diffusion distance / μ m
1	800	30	20
2	800	60	30
3	800	180	44
4	800	240	45
5	820	30	30
6	820	180	46
7	840	30	40
8	840	60	43
9	840	180	50
10	840	240	51

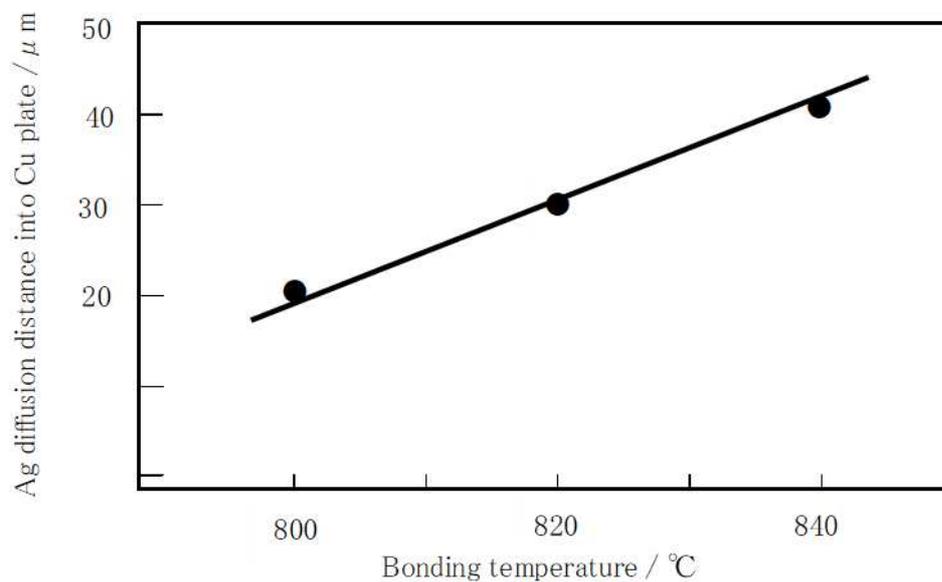


Fig. 3-4-6 Relationship between Ag diffusion distance and bonding temperature.

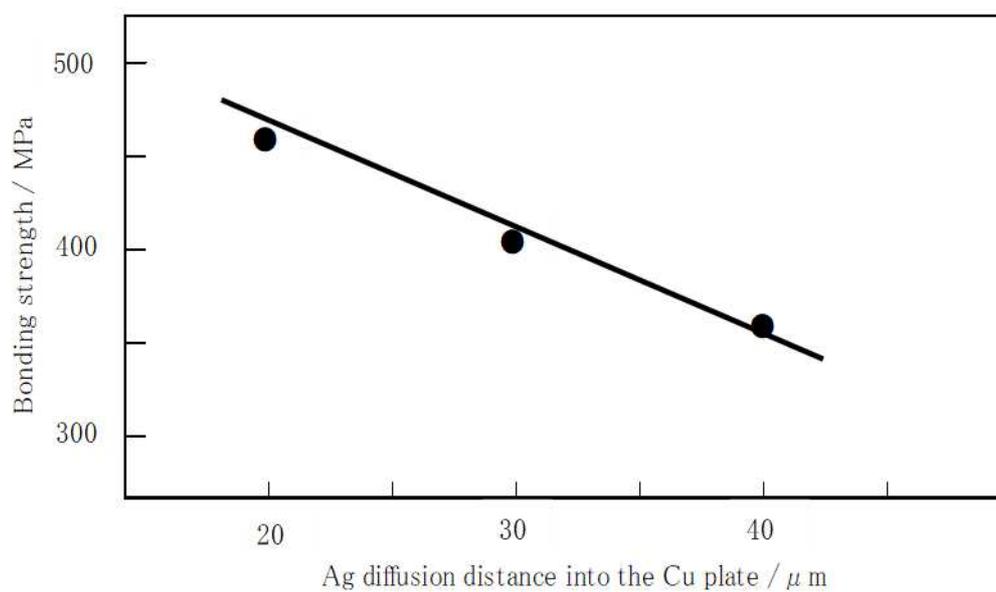


Fig. 3-4-7 Relationship between bonding strength and Ag diffusion distance into the Cu plate.

回路 AlN 基板の抗折強度は下記式で表されることを見出した。

$$\sigma(\text{ANP}) = \sigma(\text{BS}) + \sigma(\text{CR}) - \sigma(\text{RS})$$

$\sigma(\text{ANP})$: 銅回路 AlN 基板の強度

$\sigma(\text{BS})$: AlN 白板の強度

$\sigma(\text{CR})$: Cu 板の補強効果

$\sigma(\text{RS})$: 接合工程での残留応力

(2) 銅回路 AlN 基板の強度

接合した Cu 板の補強効果は銅回路のパターンに左右するが、大略 100 MPa 程度はある。また、Cu 板と AlN 白板の接合条件により、ロー材成分の Ag の Cu 板中への拡散距離が変化し、その距離が大きくなると銅回路 AlN 基板の抗折強度は低下することがわかった。

以上より、AlN 白板と Cu 板の接合は低温度・短時間で処理すれば銅回路 AlN 基板の強度は高くなる。

3-4-5 参考文献

- 1) S.チモシェンコ, “材料力学, 第3版, 上巻”, p.27 (1957).

3-5 銅回路 AlN 基板の量産プロセスの開発

3-5-1 はじめに

銅回路 AlN 基板の量産プロセスは、銅回路 Al₂O₃ 基板に適用されている直接接合法 (DBC 法) と活性金属法 (AMB 法) の接合プロセスをベースに研究されてきた¹⁾⁻⁵⁾。活性金属法は直接接合法と比較し、接合温度が低く、熱膨張係数の差によって引き起こされる残留応力が小さいので、得られた銅回路基板の信頼性は高いという優位性を持っている⁶⁾。しかし、従来の活性金属法は AlN 白板に所定のパターンに印刷後、銅板を全面に搭載し、その後、エッチングで銅回路を形成するエッチングプロセスであるが、接合ロー材 (Ag-Cu-Ti 系接合ろう材) のはみ出しなどにより量産性に問題があった。

本章では、銅回路 AlN 基板の量産プロセスに於いて、活性金属法の特徴である信頼性を維持し、且つ、直接接合法の利点である生産性を合わせ持つ新しい接合・回路形成の量産プロセスについて検討した^{7),8)}。

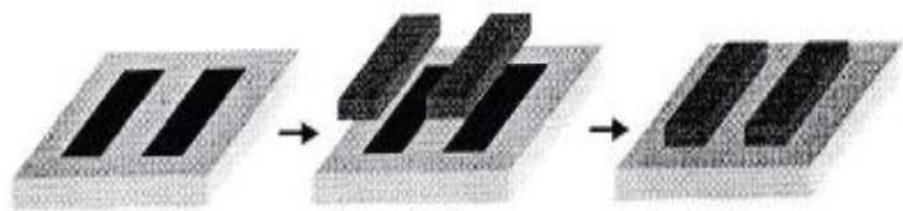
3-5-2 従来技術¹⁾⁻⁵⁾

銅回路 Al₂O₃ 基板で優位性を持っていた活性金属法の生産プロセスはパターン印刷後、Cu 板を全面に搭載し、その後、CuCl₂ などのエッチング液で Cu 板を溶解するエッチングプロセスであるが、前述したように接合ロー材のはみ出しや接合ロー材の気相化による金属の再析出が AlN 白板上で発生し、絶縁不良になっていた。

そこで、従来の活性金属法から、以下に示すような搭載する Cu 板もパターンにするプロセスが検討されていた。

- ◇ AlN 白板表面に回路と同じパターンで接合ロー材を印刷する。
- ◇ 次に、回路と同じパターンの Cu 板 (加工銅板) を AlN 白板上に搭載する。
- ◇ その後、熱処理にて接合する。

この方法をパターン搭載プロセスと名付け、**図 3-5-1** に銅回路化への模式図を示した。当社もパターン搭載プロセスにより銅回路 AlN 基板の製造を開始したが、下記のような問題が発生した。



Brazing material
printing step

Preformed copper
pattern stacking step

Copper pattern
bonding step

- : Copper pattern
- : Active metal brazing material
- : AlN substrate

Fig. 3-5-1 Illustration of preformed copper pattern method.

- ◇Cu 板接合時に接合ロー材が銅パターンからはみ出す。
- ◇Cu 板が所定の位置よりずれる。
- ◇Cu 板接合の不良率が高い。

3-5-3 フルエッチングプロセスの開発^{7),8)}

上記で述べた問題を解決するため、活性金属法の特徴である信頼性を維持し、且つ、DBC 法の利点である生産性を合わせ持つ新しい量産プロセスを検討した。この新プロセスの要点を以下に示す。

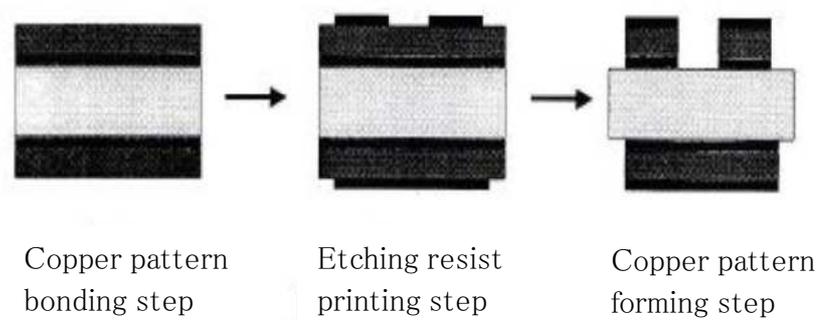
- ◇AlN 白板の表面に活性金属を含む接合ロー材を白板全面に塗布する。
- ◇次に、AlN 白板と同じ外形の銅板を接合する。
- ◇その後、不要な Cu 板と接合ロー材など生成した接合層に適した酸液によるエッチング液で除去し、銅回路を形成する。

この方法をフルエッチングプロセスと名付け、**図 3-5-2** に銅回路化への模式図を示した。

このフルエッチングプロセスの重要な点は AlN 白板と銅板間の接合層である反応生成物とその接合反応生成物の酸に対する溶解度を理解することである。一般に活性金属法による接合ロー材の成分は Ag, Cu と活性化金属として Ti が使用されている。当初、この組成のロー材を用いていたが、接合層である TiN の酸に対する溶解度が小さく、Ti の添加量が限定され、添加量が大の場合、その痕跡が白板のくぼみ(粒界)等に残り、メッキが付き絶縁不良を発生させる欠点があった。

そこで、**図 3-5-3** に示す窒化物の標準生成自由エネルギー⁹⁾から AlN より窒素親和力の強く、Ti と同様な効果が期待される金属 Zr 粉に着目した。Zr 粉は容易に窒化し、酸に対する溶解度も大であった。そこで、活性金属として Ti と共に Zr も添加する接合ロー材を開発し、接合強度を落とさずに接合層も全てエッチングで除去可能なフルエッチングプロセスを開発するに至った。

プロセス的に言えば、①不要な Cu 板を溶解するエッチング工程と②不要な Ag-Ti 合金並びに TiN, ZrN 接合層をエッチングする工程を分け、夫々の接合層に対応したエッチング液を選択することが求められた。**図 3-5-4** に Ag-Cu-Ti 系の接合反応生成物の酸に対する溶解量の関係の1例を示す。具体的には通常のエッチング液 CuCl_2



-  : Copper pattern
-  : Active metal brazing material
-  : AlN substrate
-  : Etching resist

Fig. 3-5-2 Illustration of whole bonding-full etching method.

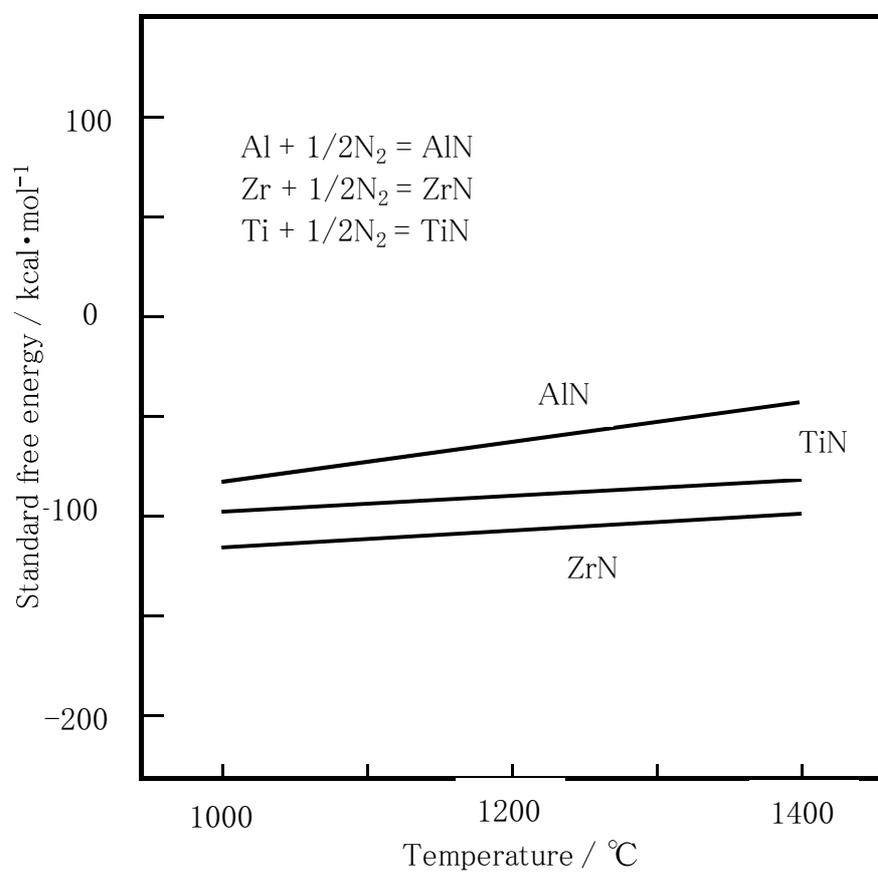


Fig. 3-5-3 Standard free energy of formation of nitrides ⁹⁾.

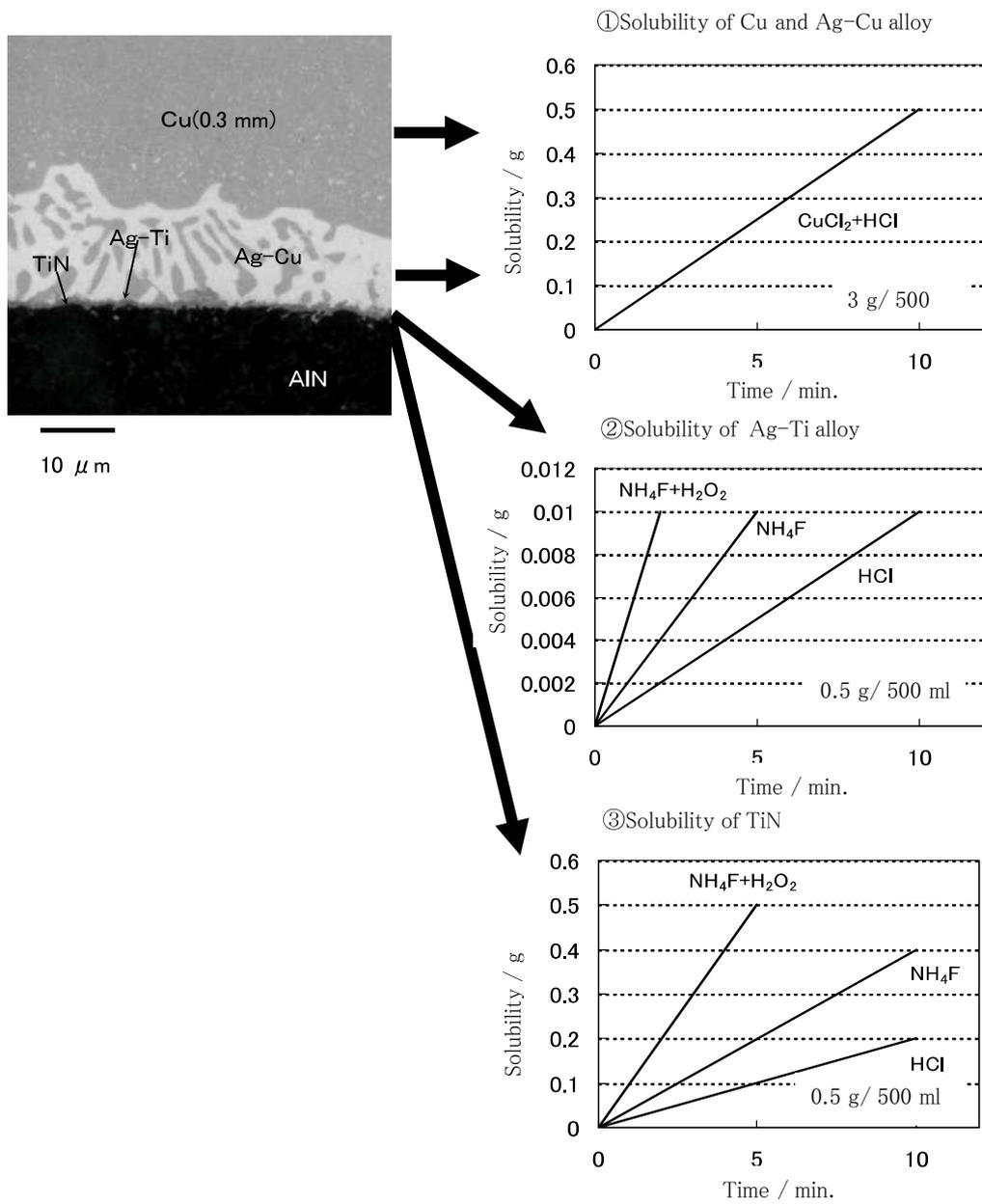


Fig. 3-5-4 Solubility of the brazed Ag-Cu-Ti layer materials in various acids.

の後に $\text{NH}_4\text{F}+\text{H}_2\text{O}_2$ のエッチング工程を付加すれば接合界面の化合物が完全に除去されることがわかった。

3-5-4 まとめ

本章では、銅回路 AlN 基板の量産プロセスに於いて、活性金属法の特徴である信頼性を維持し、且つ、直接窒化法の利点である生産性を合わせ持つ新しい接合・回路形成の量産プロセスを開発した。重要な要素技術と効果は以下の通りである。

(1) 新接合ロー材と層別エッチングの開発

一般的に使用されている Ag-Cu-Ti 系接合ロー材と同様な働きを持ち酸への溶解度が大である Zr を添加する新しい接合ロー材を見出した。また、酸による不要物の溶解時には、不要 Cu 板と不要な Ag-Ti-Zr 系合金と TiN, ZrN 接合層に分けてエッチングすることにより、絶縁性に悪影響を及ぼす導電性不純物を完全に除去することができた。

(2) フルエッチングプロセスの効果

上記フルエッチングプロセスにより接合工程の接合ロー材はみ出し、位置ズレ、接合不良の問題が解決され、パターン搭載プロセスに比べ、生産性が大幅に向上した。また、ロー材印刷工程において、スクリーン印刷の代わりにロールコーターが使用できるようになり、AlN 白板へのロー材塗布能力が大幅に向上した。

更に、不要 Cu 板と不要な Ag-Ti-Zr 系合金, TiN, ZrN 接合層に分けてエッチングすることが可能となったので、**図 3-5-5** に示すような銅回路端面に少しロー材を残すような形状を制御する技術が可能となり、Cu 板と AlN の熱膨張差によって引き起こされる熱応力の緩和に活用され、銅回路 AlN 基板の信頼性をより一層高めることにも繋がった。

以上より、従来技術では達し得なかった量産性に優れた銅回路 AlN 基板の新しい量産プロセスが確立され、ユーザーから高い評価を得て、電子、半導体デバイスの放熱性、信頼性を向上させ、銅回路 AlN 基板の適用分野を広げることができた。

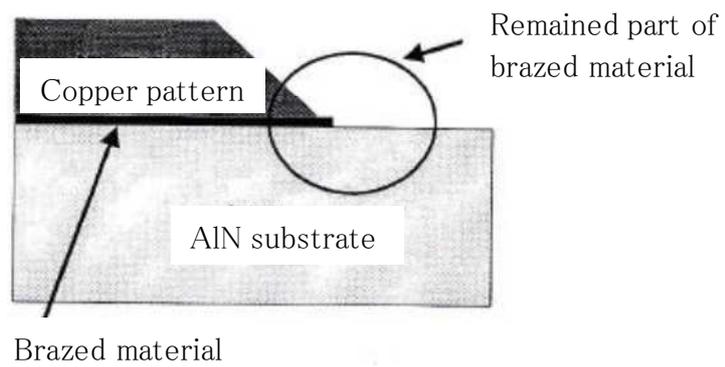


Fig.3-5-5 Cross section of AlN substrate with copper circuit.

3-6-5 参考文献

- 1) 庄司孝史, 河内恒夫, 関田喜久美, 加島信男, *J. Japan Inst. Metals*, **27**, 379-381 (1988).
- 2) 特開昭 60-177634.
- 3) 特開昭 61-225047.
- 4) 特開昭 64-65859.
- 5) 特開平 1-33989.
- 6) 小森田裕, 田村成敬, エレクトロ・セラミクス,メタライゼーション特集, 12月号, 9-13 (1991)
- 7) U. S. Patent No. 5354415 (1994).
- 8) 中村美幸, 伏井康人, 辻村好彦, 内野紘一, FC Report, **17**, 136-137 (1999).
- 8) NIST (米国立標準技術研究所) **JANAF** Thermochemical Tables, <https://janaf.nist.gov/janaf4pdf.html> (2021.12.10)

3-6 高信頼性セラミック基板の開発

3-6-1 はじめに

1970年代になり、ロボットやモーター等の産業機器の高性能化に伴い、それらの制御機器として、大電力、高能率インバータなどパワーモジュールの変遷が進み、半導体素子から発生する熱も増加の一途をたどっている。この熱を効率よく放散させるため、セラミック基板では様々な方法が採られてきた。初期においては、 Al_2O_3 に直接接合法(DBC法: Direct Bonding Copper)により製造された銅回路 Al_2O_3 基板が使用され、その後、熱伝導性に優れる BeO や AlN セラミックスも用いられるようになった。しかしながら、BeO はその毒性により使用が限られており、現在は放熱特性が重要なパワーモジュールには、銅回路 AlN 基板が主流となっている。

更に、セラミック基板と回路金属の接合法も、信頼性に優れた活性金属接合法(AMB法: Active Metal Brazing)の量産技術が開発され、パワーモジュール市場では銅回路 AlN 基板が大きく広がってきた。

また、鉄道、ハイブリッド電気自動車、エレベーターなど従来以上にパワーモジュールに対する信頼性が要求される用途やパワーモジュールの小型軽量化に伴う高強度、高信頼性の要求に対し、銅回路 AlN 基板より高強度の銅回路 Si_3N_4 基板、高信頼性の Al 回路 AlN 基板も開発されてきた。

更には、ベース板も Cu 板より軽量で熱膨張係数も小である Al-SiC 複合材なども開発され、パワーモジュールは大きく発展してきている^{1),2),3)}。

本章では、3-4章、3-5章の内容も含めてデンカの銅回路 AlN 基板の研究開発を中心に高熱伝導セラミック基板の要求特性から次の高信頼性セラミック基板の方向性を検討した。

3-6-2 高熱伝導セラミック基板への要求特性

銅回路 AlN 基板は、AlN 白板(所定の形状を持つ AlN 焼結体)の両面に Cu 板を貼り付けた基板で表面には半導体素子を搭載する回路、裏面には回路で発生した熱を冷却系に伝える放熱板で構成されている。パワーモジュールの一般的な構造は、**図 3-6-1** に示すように回路面上には半導体素子や電極が半田付けされ、一方、回路面で発生した熱を逃がす放熱面は Cu ベース板に半田付けされている。これらが樹脂

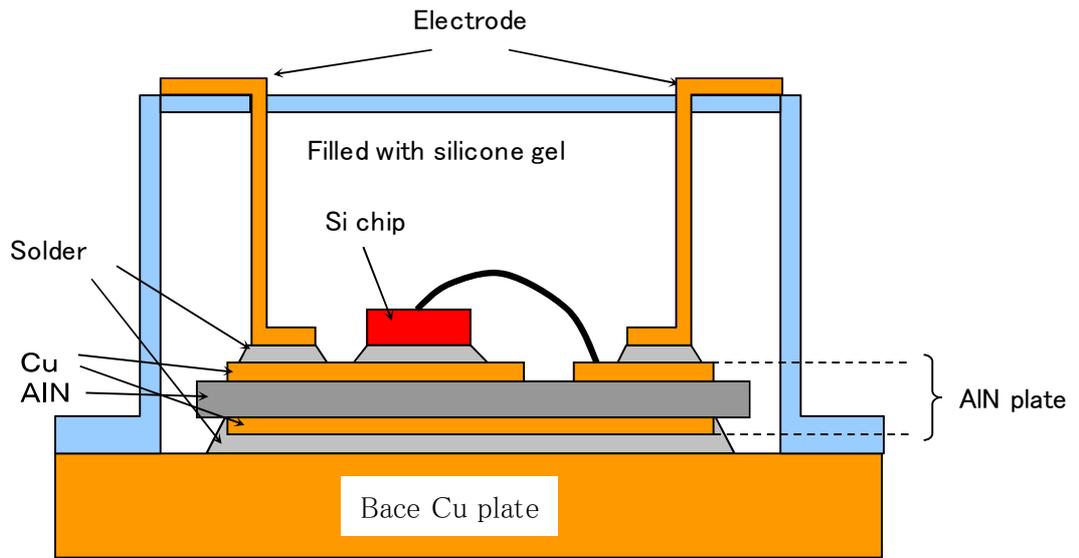


Fig. 3-6-1 Cross section of the power module.

製の筐体中でシリコンゲル封入され、冷却系に組み付けられて使用される。使用条件はパワーモジュールの定格により様々であるが、数千ボルトの電圧が加わり、数百アンペアの電流が流される。

パワーモジュールは最大負荷時でもチップ温度が百数十度以下に収まる様に設計されており、セラミック基板にはチップと冷却系の間には温度分布が生じる。また、無負荷時にはパワーモジュール自体が冷却系や雰囲気温度と等しくなるため、セラミック基板も百数十度からマイナス数十度までの繰り返しの熱履歴を受ける。

セラミック基板は表 3-6-1 に示すように熱的・機械的特性の異なる材料を接合したものであるため、セラミック基板の製造工程、パワーモジュールの組み立て工程、使用条件下などの影響を受けて、様々な熱履歴による応力が生じる。その熱応力に耐えるためのセラミック基板への要求特性を表 3-6-2 に示す。

3-6-3 銅回路 AlN 基板の製造方法⁴⁾⁻⁸⁾ (3-5 章参照)

高熱伝導セラミック基板の製造方法の基本はセラミックに銅板を貼り付け、不要な部分を取り除くプロセスであり、パワーモジュール用銅回路 AlN 基板の製造方法として詳細に報告している。ここでは AlN 白板と銅板との接合により生じた不要物の除去に関する要素技術を概説する。3-4 章で説明したが、AlN 白板と銅板間の線膨張係数の差が大きいため、直接接合法(銅と酸素の共晶温度/1065°C以上で加熱接合する方法)に比べ低温で接合可能な活性金属接合法(Ag-Cu 系ロー材であれば 800°C程度)の方が AlN 基板の信頼性面で優位になる。

しかし、一般的な Ag-Cu-Ti 系ロー材を用いた従来の活性金属法では、接合時に形成される活性金属と AlN 白板との接合反応層(特に TiN 層)の除去が難しく、接合ロー材の一部が AlN 白板表面に残り、使用中に放電現象が生じる問題があった。その結果、図 3-6-2 に示す様な回路パターンと同形状の Cu 板によるパターン搭載法が用いられていた。

パターン搭載法は上述したように AlN 白板の表面に回路と同じパターンで接合ロー材を塗布し、回路と同じパターンに加工した Cu 板を積層して接合する方法であるが、この方法では、Cu 板の位置ずれ、接合ロー材の銅回路からはみ出しなどの接合不良が生じやすく、特に複雑なパターンへの対応が困難であった。そこで、量産性に富んだ活性金属接合法を開発すべく、課題であった接合反応層の除去方法について検討を行い、図 3-6-2 に示すデンカ独自のフルエッチング法を開発した。

Table 3-6-1 Mechanical properties of various materials.

		Thermal conductivity / $W \cdot m \cdot K^{-1}$	Coefficient of thermal expansion / K^{-1}	Bending strength / MPa
Ceramic materials	Al_2O_3	20~30	7.0×10^{-6}	300
	BeO	260	7.5×10^{-6}	200
	AlN	130~200	4.0×10^{-6}	300~500
	Si_3N_4	60~100	3.5×10^{-6}	600~900
Circuit materials	Cu	413	16.5×10^{-6}	—
	Al	224	24.5×10^{-6}	—

Table 3-6-2 Required properties for ceramic substrates with copper circuit.

	Required property
when assembling the power module	<ul style="list-style-type: none"> • Bending strength • Heat-resistant • Solder wettability • Wire bondability • Peel strength
when using it	<ul style="list-style-type: none"> • Bending strength • Peel strength • Heat cycle resistance • Solder crack resistance • Electrical insulation

Illustration of preformed copper pattern method

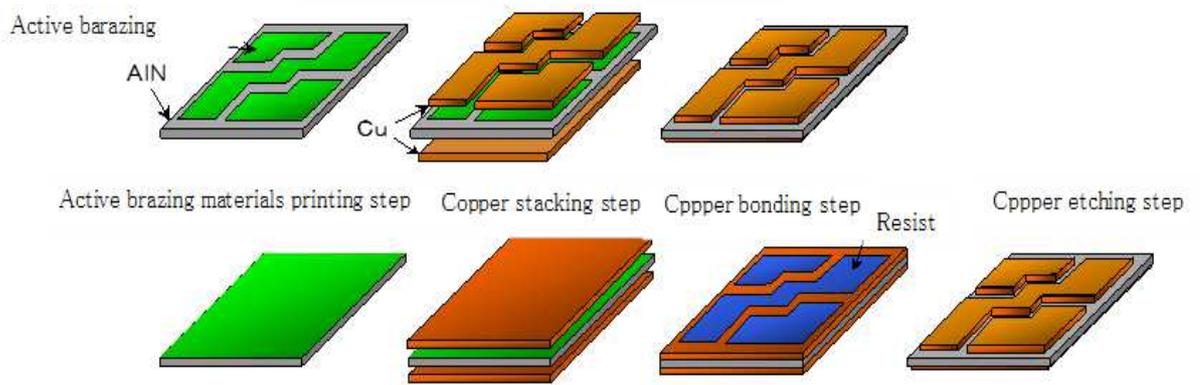


Illustration of whole bonding - full etching method

Fig. 3-6-2 Illustration of how to make AlN substrates with copper circuit.

フルエッチング法とは一般的なエッチング液(塩化第二銅, 塩化第二鉄)によるCuの溶解工程に続き, フッ化水素アンモニウムと過酸化水素水との混合液で接合反応層を除去する方法である。図 3-6-3 には接合界面を構成している Cu, Ag-Ti, TiN 化合物の各種酸への定性的な溶解性を示しているが, 通常のエッチング液 CuCl_2 の後に $\text{NH}_4\text{F}+\text{H}_2\text{O}_2$ のエッチング工程を付加すれば接合界面の化合物が完全に除去されることがわかった。このエッチングプロセスの開発により, AlN 白板全面に接合ロー材を塗布して Cu 板を接合し, 自由に回路パターンを形成することが可能となった。製造工程は増えるものの, 生産性に優れ, 回路の位置ずれや接合不良等が軽減され銅回路 AlN 基板の適用範囲を大幅に拡げることができた。

3-6-4 銅回路 AlN 基板の課題(3-4 章参照)

(1) 銅回路 AlN 基板の強度

銅回路 AlN 基板の接合には, Ag-Cu-Ti-Zr 系の接合ロー材が用いられ, 800°C 程度の温度で処理される。高温で接合層が形成されるため, 室温まで降温された時には, すでに銅板と AlN 白板との間に大きな熱応力が生じ, 基板の強度を低下させる。この時に生じる熱応力 F は(1)式で表わされ, 基板強度の低下を抑制するためには, 銅板中にロー材成分が拡散することによる縦弾性率の増加を低減することが重要である。

$$F = \Delta \alpha \cdot \Delta T \cdot A_a \cdot A_c / (1 + A_a \cdot E_a / A_c \cdot E_c) \quad (1)$$

$\Delta \alpha$: AlN と Cu の線膨張係数の差

ΔT : 温度差

A_a : AlN 板の断面積, A_c : Cu 板の断面積

E_a : AlN の縦弾性率, E_c : Cu の縦弾性率

接合により発生する応力の一例を図 3-6-4 に示す。接合時に銅板中に拡散するロー材成分は Ag であり, 拡散層の厚さとともに, 応力は直線的に増加する。接合時の Ag の拡散は, フィックの拡散則にはほぼ従うことが実験的に確かめられており, 接合温度と時間の制御がポイントである。基板の強度低下を抑制するためには, できるだけ低温短時間で接合することが重要である。

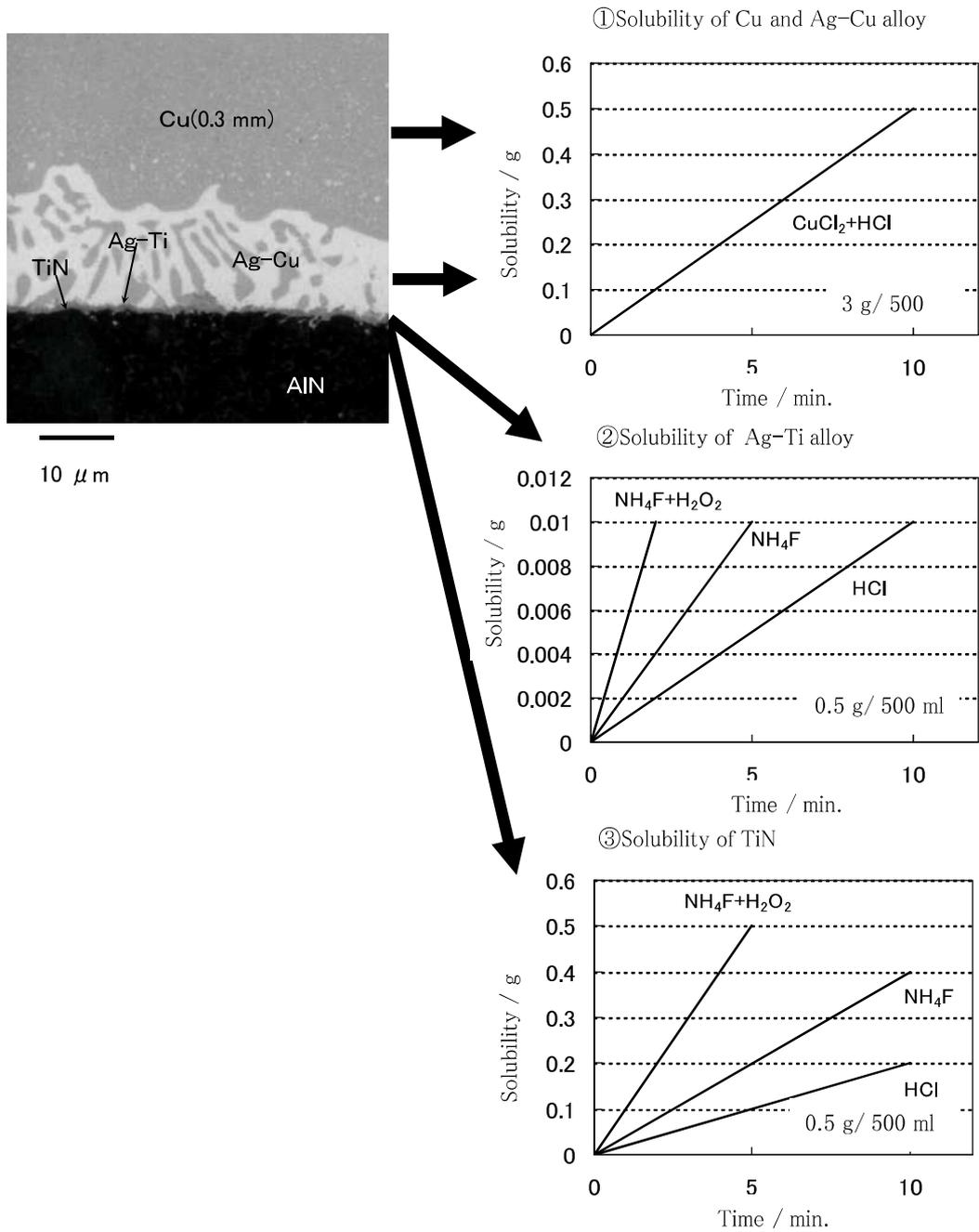
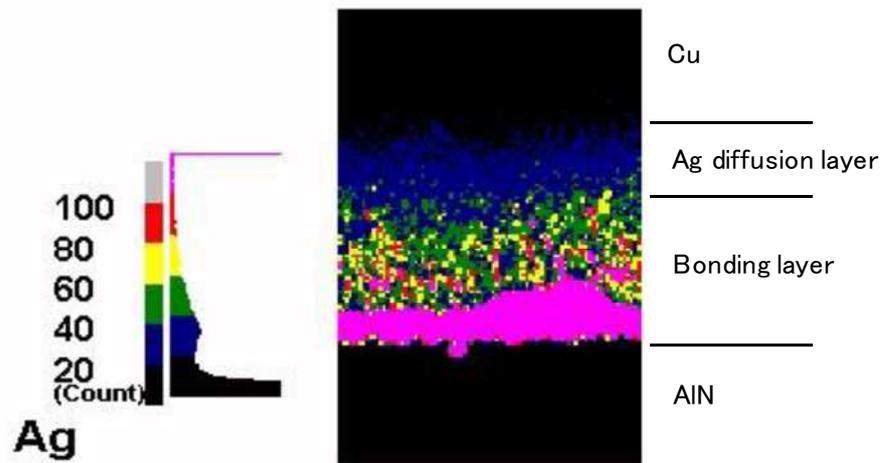


Fig. 3-6-3 Solubility of the brazed Ag-Cu-Ti layer materials in various acids.



Measurement of Ag diffusion distance

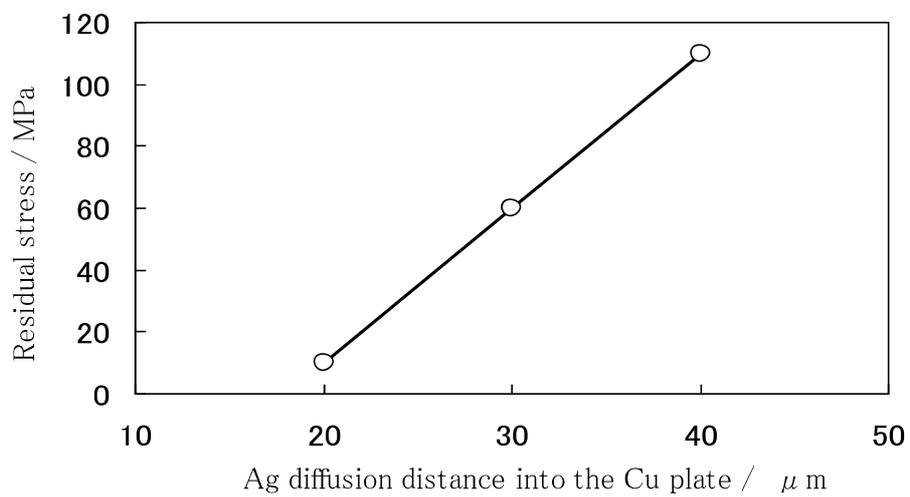


Fig. 3-6-4 Relationship between residual stress and Ag diffusion distance into the Cu plate.

(2) 銅回路 AlN 基板の耐久性

モジュールの負荷の有無や環境温度の変化により、AlN 基板は図 3-6-5 に示すような変形を生じようとする。実際には、モジュールの構造や取り付け状態により、もっと複雑な動きを示すが、AlN 基板に生じる熱応力は、銅回路端部が最大となる。その結果、繰り返しの熱履歴によって、AlN 基板にはやがて銅回路端部から、水平クラックが生じてくる。一般的な用途においては実用上問題ないレベルであるが、過酷な環境下で使用される場合、水平クラックがチップ下に達し、熱抵抗が増加することになる。基板の耐久性を向上するためには、前述の接合条件に加え、銅回路端部の形状を制御することも重要なポイントとなる。

銅回路の端部形状が最大主応力に及ぼす影響を表 3-6-3 に示した。銅回路の端部のエッチングファクターを 2 倍にすることにより、数値解析では最大主応力が約 12% 低減される。ただし、エッチングファクターには回路パターンによるサイズの制約があり、大きくし過ぎると、高電圧下において回路端部から微小な放電が発生するので、注意が必要である。

3-6-5 高信頼性セラミック基板の開発

ここまで、銅回路 AlN 基板の基板強度、耐久性の課題について述べてきた。しかしモジュールの組立工程によっては、ベース Cu 板やセラミック基板に取り付けられた銅電極等の影響により、短期間の熱履歴によって基板の損傷が生じる場合もある。これら課題に対し、セラミック材と回路材の両面からの改善策の研究が進められている。

(1) 銅回路 Si₃N₄ 基板⁹⁾

上記課題に対し、AlN より強度に優れた Si₃N₄ を用いた銅回路 Si₃N₄ 基板が研究された。Si₃N₄ は熱伝導においては AlN より劣るので、低酸素 Si₃N₄ 粉末と低助剤量で、高温焼結したが、Si₃N₄ 粒子の粗大化を招き、焼結体強度が低下する欠点が生じた。そこで、デンカでは原料粉の特性(純度、粒度)と焼結助剤、焼結条件を適正化することにより、熱伝導率 70 W・m⁻¹・K⁻¹ の Si₃N₄ をベースとした銅回路基板を開発した。焼結体の破壊靱性値を表 3-6-4 に、また、銅回路 Si₃N₄ 基板の耐久性を図 3-6-6 に示す。図 3-6-6 は -40 °C と 125 °C の温度履歴(ヒートサイクル)を繰り返した結果であるが、Si₃N₄ の優れた強度特性により、飛躍的に耐久性が向上した。また、現在では Si₃N₄ の熱伝導率がさらに改善され、90~100 W・m⁻¹・K⁻¹ の基板や Si₃N₄ の厚みを薄くした高熱伝導基板も実用化されている。

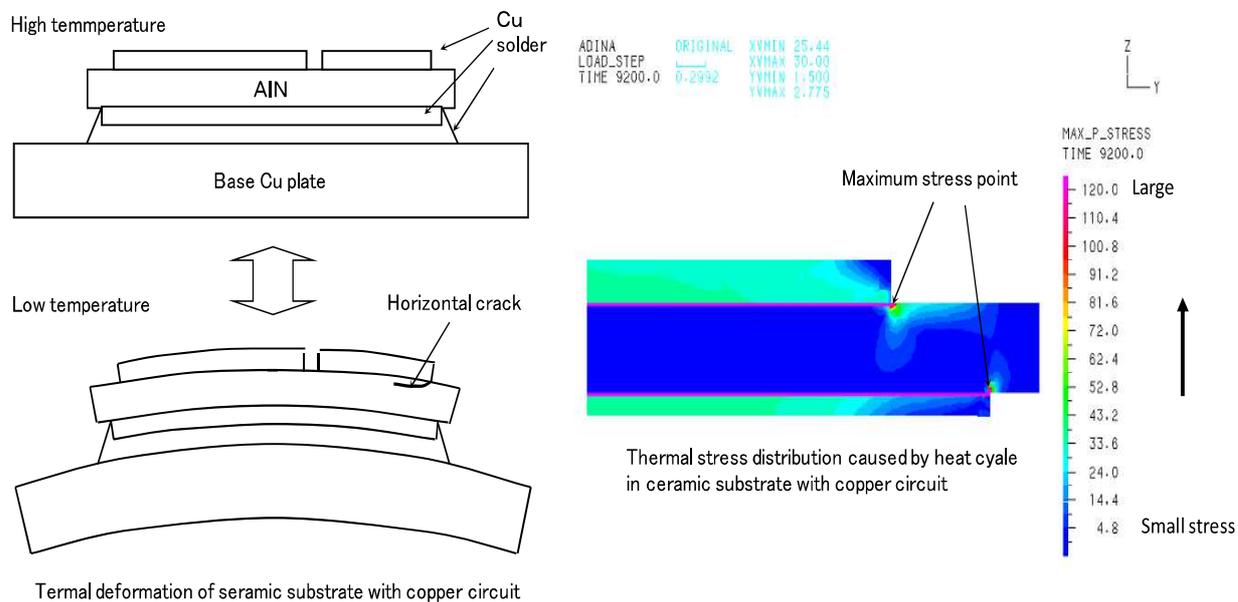


Fig. 3-6-5 Thermal stress caused by heat cycle in ceramic substrate with copper circuit.

Table 3-6-3 Influence of the shape of copper circuit pattern edge on maximum stress.

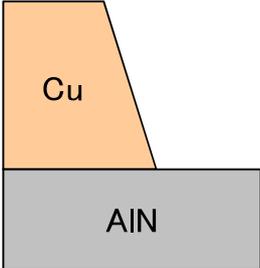
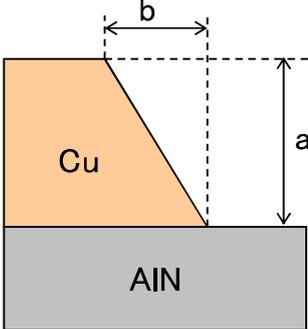
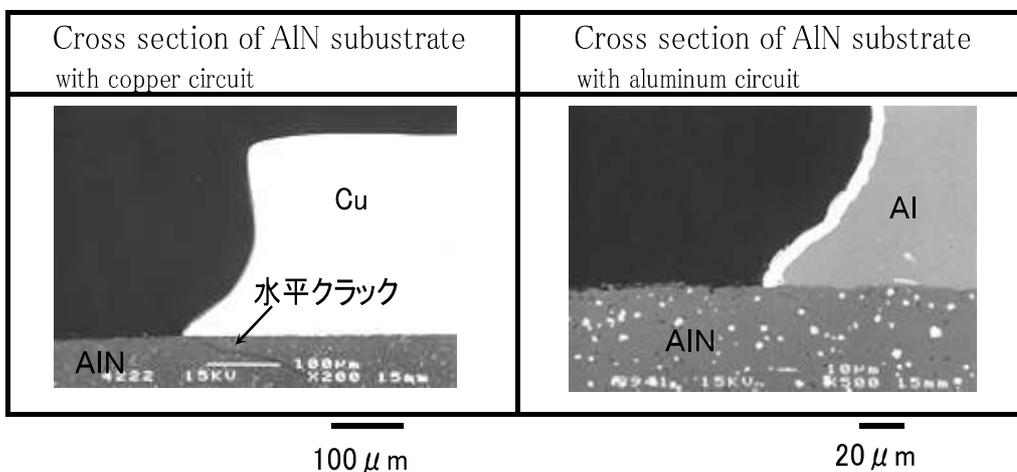
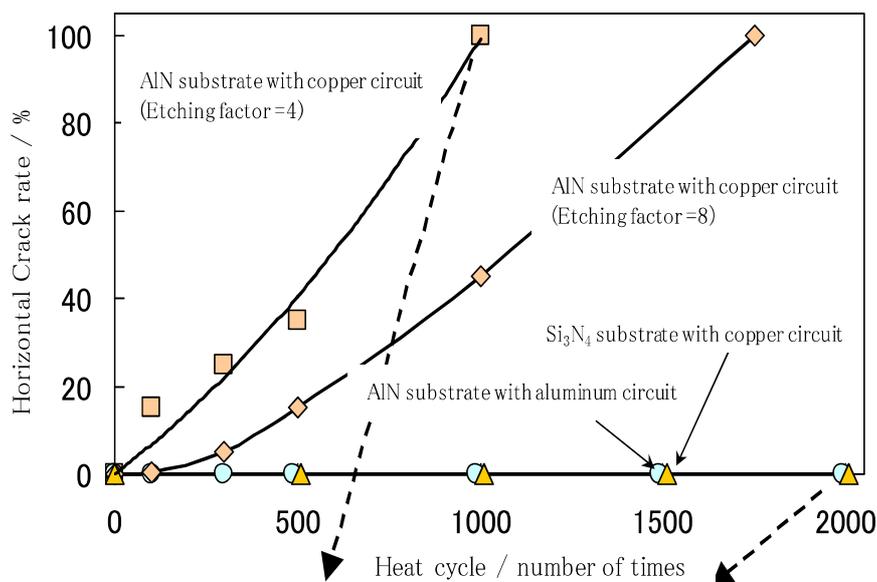
End shape of AlN substrate with copper circuit		
Etching factor	a/b=4	a/b=8
Maximum stress /relative value	100	88

Table 3-6-4 Comparison of Fracture toughness in ceramic materials.

Material	Fracture toughness / $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$
Al_2O_3	2~3
AlN	2~3
Si_3N_4	6~7



Heat Cycle condition : at -40°C for 30 min. → at RT for 10 min. → at 125°C for 30 min. → at RT for 10 min. (in air)
 Horizontal crack rate : (Perimeter length of horizontal crack / all circuit perimeter length) × 100

Fig. 3-6-6 Durability of various ceramic substrates with various metal circuit.

(2) Al 回路 AlN 基板¹⁰⁾

Si₃N₄ 基板の実用化により、耐久性に優れる基板の品揃えが達成されたが、熱抵抗の面では AlN 基板には及ばない。特にベース板に軽量の Al-SiC 複合材を用いる場合など、基板の熱抵抗が重要であり、銅回路 AlN 基板においても更なる高信頼性化の要求が生じてきた。そこで、回路材を軟質の Al に代えることにより、耐久性に優れた Al 回路 AlN 基板も開発され、実用化されている(図 3-6-6)。

3-6-6 まとめ

各種高信頼性セラミック基板について述べてきたが、それぞれのセラミック基板単体における特性を表 3-6-5 に示す。セラミック基板の各種特性は回路パターンの影響を強く受けるため、単純な特性比較は難しいが、ここでは同一回路パターンの基板を試作した際の一例として示した。それぞれのセラミック基板の特徴が良く理解できる。現在では、各種モジュールの設計に応じて、これらセラミック基板が使い分けられているようである。

Table 3-6-5 Properties of various ceramic substrate with metal circuit made from DENKA.

		AlNsubstrate with copper circuit	AlNsubstrate with aluminum circuit	Si ₃ N ₄ substrate with copper circuit
1.Constitution				
Circuit side		Cu/0.3 mm	Al/0.4 mm t	Cu/0.3 mm t
Ceramic substrate		0.635 mmt, 150 W·m ⁻¹ K ⁻¹	0.635 mmt, 180 W·m ⁻¹ K ⁻¹	0.635 mmt, 70 W·m ⁻¹ K ⁻¹
Radiation side		Cu/0.15 mm	Al/0.4 mm	Cu/0.15 mm
2.Mechanical properties				
Bending strength	MPa	560	630	920
Peel strength	N·cm ⁻¹	180	Al material failure	190
Flatness	mm	0.02	0.01	0.02
Surface rougtness	μ m	3	3	3
Wire bondability (φ 300 μ m)		Al wire material failure	Al wire material failure	Al wire material failure
Coefficient of linear expansion	K ⁻¹	4.5×10 ⁻⁶	4.6×10 ⁻⁶	4.0×10 ⁻⁶
3.Electrical properties				
Dielectric strength (front and back)	kV	>2.5	>2.5	>2.5
(pattern and pattern)	kV	>7.0	>7.0	>7.0
Insulation resistance (at 125°C)		>1×10 ⁹	>1×10 ⁹	>1×10 ⁹
Dielectric constant		8.6	8.7	9
Dielectric loss (1MHz)		9.0×10 ⁻⁴	9.0×10 ⁻⁴	2.3×10 ⁻⁴
Volume resistance	Ω cm	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴
4.Others				
Heat cycle resistance (-40°C⇄125°C/in air)		detected after H/C 100回 times	not detected after H/C 2000 times	not detected after H/C 2000 times
Thermal resistance	°C·W ⁻¹	0.37	0.4	0.44

3-6-8 参考文献

- 1) トランジスタ技術, 3月号, 283-296 (1996).
- 2) 長瀬敏之, SHM 会誌, **14**, 16-21 (1998).
- 3) 草野大, 田辺元, 佐藤伸, 日揮技術ジャーナル, **1**, 1-4 (2011).
- 4) 特開昭 60-177634.
- 5) U. S. Patent No. 5354415 (1994).
- 6) 特開平 4-149075.
- 7) 特開平 4-322491.
- 8) 特開平 5-13920.
- 9) デンカ(株), https://www.denka.co.jp/product/detail_00041/
- 10) 三菱マテリアル(株),
<https://www.mmc.co.jp/corporate/ja/product/automotive/dba.html>

3-7 Al-N₂系での AlN whisker の合成研究

- Al-N₂系での AlN whisker の形態変化と生成機構-

3-7-1 はじめに

EV車、ロボットなどのモーター、インバーターに使用されるパワー半導体素子そしてノートパソコン、スマートフォン等の高密度電子機器の半導体素子から発生する熱は、素子特性を劣化させ、その寿命を短くする。そのため、熱を発生する半導体素子とヒートシンクとの間の放熱材料が重要となる。

パワー半導体素子の放熱材料には、熱伝導率の高い AlN 粉末に Y₂O₃ などを加えて焼結した AlN 基板が使用されている。一方、電子機器の放熱材料には、エポキシなどの熱硬化性樹脂に高熱伝導性フィラーである SiO₂, Al₂O₃ などの粉末を混練した熱硬化性樹脂基板、シート、封止材が使用されている。さらに、電子機器の高密度化に伴い、SiO₂, Al₂O₃ 粉末より高熱伝導である AlN, BN 粉末を用いる検討^{1),2)}も行われている。しかし、AlN 粉末は空気中の H₂O と反応し、NH₃ が発生することより、高熱伝導性フィラーとしての使用が制限されていたが、本格的な実用化に向けて耐加水分解性高い AlN 粉末の開発³⁾や AlN whisker の合成研究⁴⁾が盛んに行われている。

Al 粉末を原料とした AlN whisker に関連する研究に関しては、Al-Fe, Si の 2 元系熔融合金の窒化^{5),6)}、燃焼により Al 表面を酸化させた Al 粉末の窒化^{7),8)}、Al 粉末に NH₄Cl などを加えた NH₃ 窒化⁹⁾等の研究が行われている。また、AlN の生成挙動についても検討が行われ、AlN whisker の形態等の成長及び成長時の過飽和度の変化によるジグザグ形態等の報告が行われている^{5),10)}。

しかし、最も単純な系である Al 粉末と N₂ との反応による AlN whisker の合成研究は殆ど無く、従って、温度変化に伴う AlN whisker の形態挙動及びその生成機構も十分には明らかではない^{11),12)}。

本章では、Al 粉末を触媒なしで、N₂ 雰囲気下 1650°C までの様々な温度で AlN を合成し、特に、Al 蒸気が発生する高温下で Al 蒸気と N₂ との気相反応による AlN whisker の形態変化と生成機構を検討した¹³⁾。

3-7-2 実験方法

純度 95 mass% のアルミパウダー 1.5 g を原料に用い、1 時間当たり 200°C で昇温し、温度 1300~1650°C、保持時間 2~10 時間、N₂ 流量 0.2~0.7 L・min⁻¹ で実験を行っ

た。Fig. 3-7-1 には模式的な実験装置を示す。実験はロータリーポンプで空気を系外に排出した後、純度 99.95%の N₂を導入し、AlN の合成実験を行った。

- ・耐熱材 : ルツボの保持材 (FIBERMAX BOARD 1700°C)
- ・ルツボ : 99.5 mass% alumina crucible (SSA-S)
- ・炭素 粉末 : 酸素ゲッター
- ・耐火物リング : N₂をルツボ内に滞留させるため

得られたルツボ内の生成物は粉末 X 線回折で同定した。また、ルツボ内生成物及び AlN whisker は SEM 観察及び EDAX による分析も行った。

3-7-3 結果と考察

(1) ルツボ内の生成物

Fig. 3-7-2 に 1300°C, 1550°C, 1600°C, 1650°C 各温度のルツボ中の反応生成物の表面部の外観イメージ, Fig. 3-7-3 に各温度下での生成物の X 線回折パターンの結果を示す。ルツボ内の生成物は 1300°C の下部 (Fig. 3-7-3 (a)) で Al が観察された以外は全て六方晶 AlN であった。

1300°C のルツボ下部で金属 Al が確認されたことは、アルミの融点は 660°C であることを考慮すると驚くべきことである。この Al 融液の残存は、Al 融液表面で AlN の黒色膜を生成し Al 融液の蒸発を抑制したことが原因と考えられる。

Al 融液上の AlN 膜は窒素ガスが Al 融液の内部へ侵入することによりさらに厚みを増し、1300°C より高温では Al 蒸気はこの AlN 膜またはアルミナるつぼと AlN 膜の間を通り抜けて窒素ガスと反応し、Fig. 3-7-2 で示した様に黒色の AlN を覆うように灰色～白色の AlN を生成する (Fig. 3-7-2 (b)-(c))。温度が高くなるに従い、白色 AlN が増加し、生成量も増えている (Fig. 3-7-2 (b)-(d))。

(2) ルツボ表層部の AlN whisker

1550°C, 1600°C, 1650°C 各温度のルツボ表層部に存在する白色部の XRD 結果を Fig. 3-7-4 に示す。1550°C, 1600°C, 1650°C 各温度のルツボ表層部の SEM 観察の結果を Fig. 3-7-5 に示す。1550, 1600°C の試料では、白色部は AlN 単相で構成されている。一方、1650°C の試料では AlN の他に微量のアルミナが検出された。

AlN whisker の形態は温度毎に特徴的な形態を示す。1550°C では 2 つの形態、フ

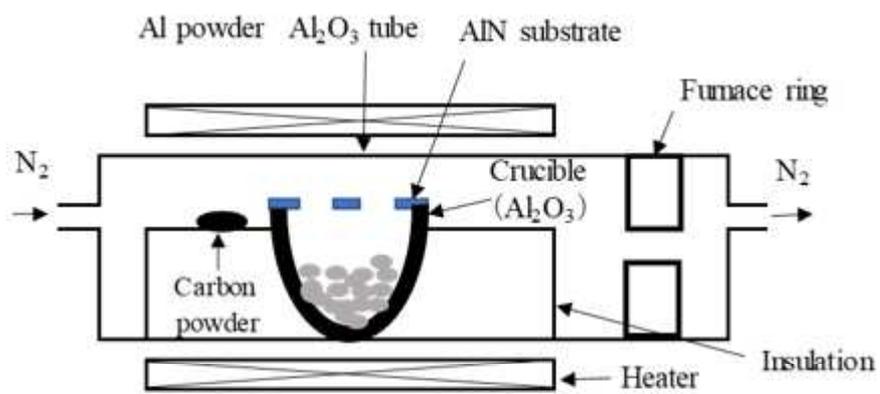


Fig. 3-7-1 Schematic diagram of the experimental setup for AlN synthesis.

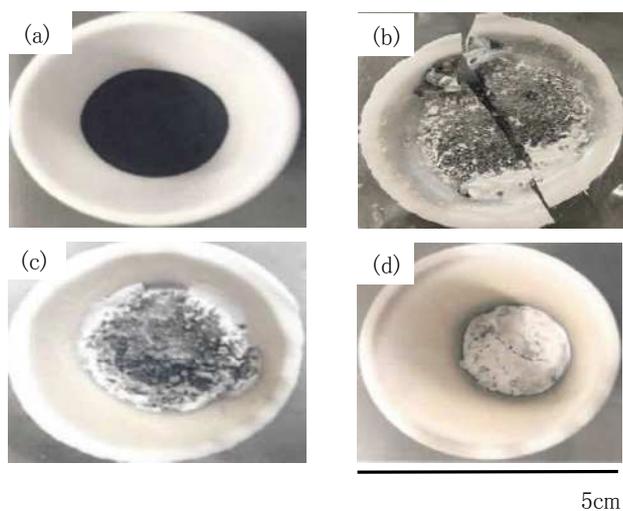


Fig. 3-7-2 Photographs of the surfaces of the reaction products in the crucible at (a) 1300°C for 2 h under a N₂ flow rate of 0.2 dm³·min⁻¹, (b) 1550°C for 2 h under a N₂ flow rate of 0.3 dm³·min⁻¹, (c) 1600°C for 10 h under a N₂ flow rate of 0.2 dm³·min⁻¹ and (d) 1650°C for 10 h under a N₂ flow rate of 0.2 dm³·min⁻¹.

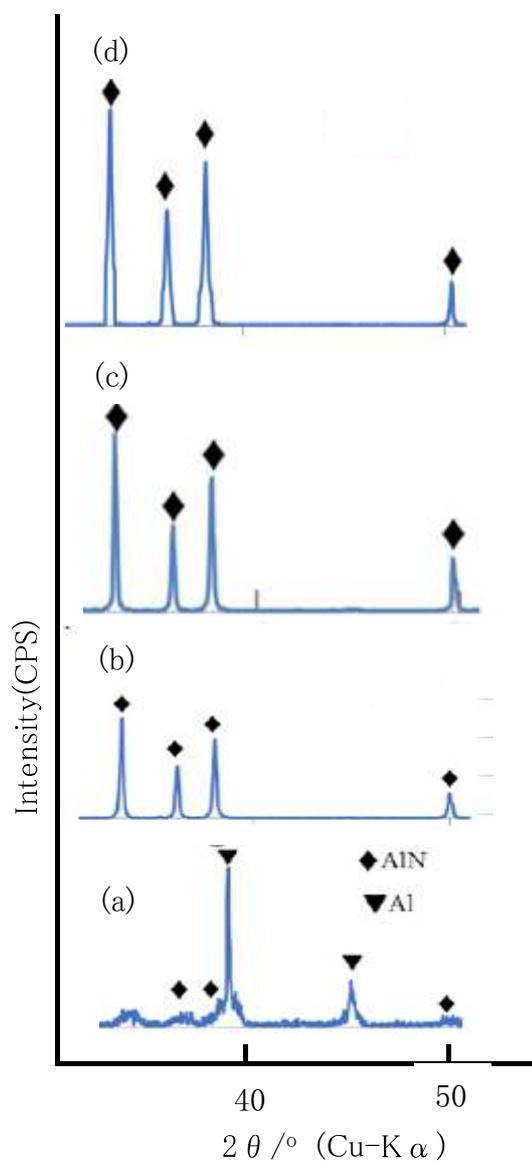


Fig. 3-7-3 XRD patterns of the black to gray products, excluding the white areas, obtained at each temperature: (a) lower and (b) upper parts of the product obtained at 1300°C for 2 h under a N₂ flow rate of 0.3 dm³·min⁻¹, (c) product obtained at 1550°C for 2 h under a N₂ flow rate of 0.3 dm³·min⁻¹, and (d) product obtained at 1650°C for 10 h under a N₂ flow rate of 0.3 dm³·min⁻¹.

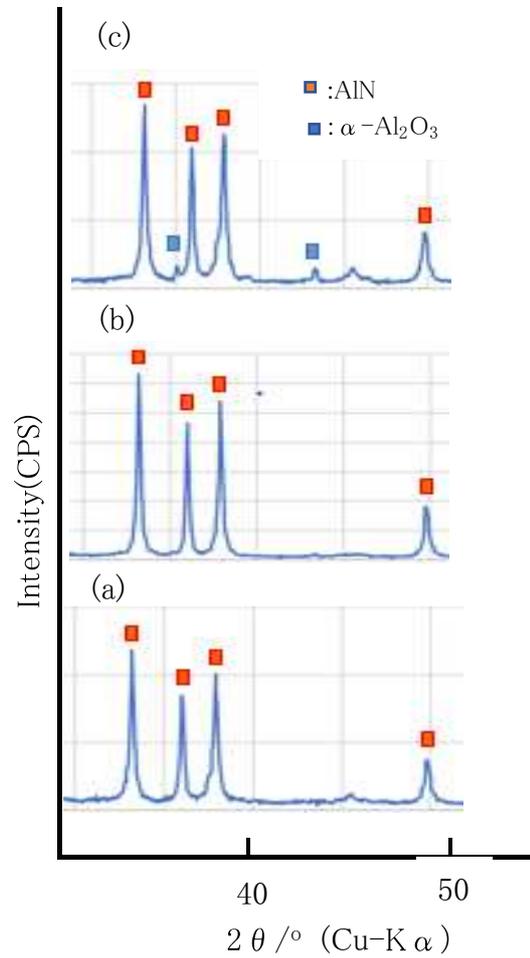


Fig. 3-7-4 XRD patterns of the white areas on the product surfaces at (a) 1550°C for 10 h under a N₂ flow rate of 0.3 dm³·min⁻¹, (b) 1600°C for 10 h under a N₂ flow rate of 0.3 dm³·min⁻¹, and (c) 1650°C for 10 h under a N₂ flow rate of 0.3 dm³·min⁻¹.

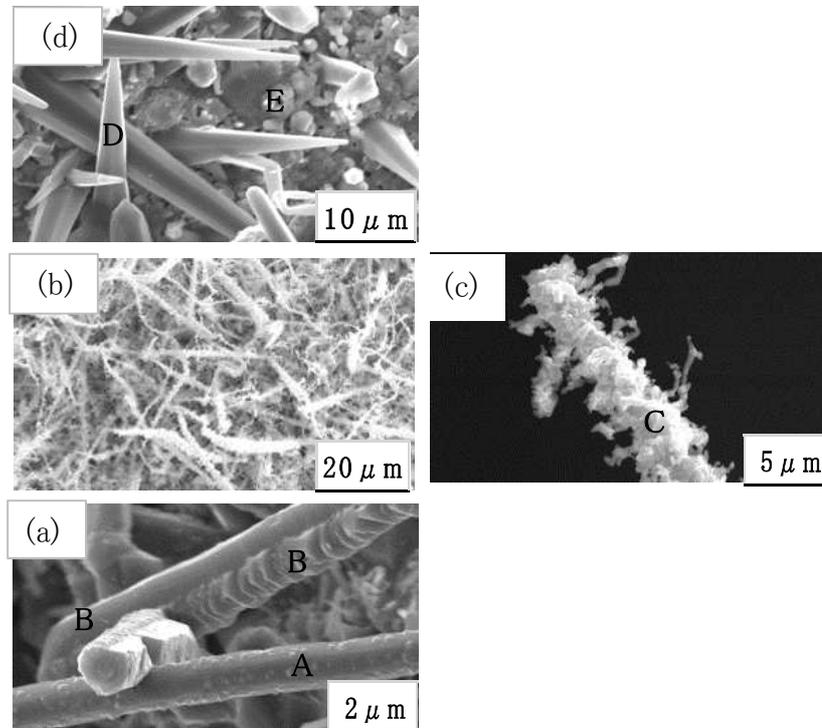


Fig. 3-7-5 SEM images of the product surfaces at (a) 1550°C, (b) and (c) 1600°C, and (d) 1650°C. SEM image (c) is the magnified image from SEM image (b).

ァセット面に小さい析出物が析出している whisker (Fig. 3-7-5 (a) A) と zigzag shape whisker (Fig. 3-7-5 (a) B) が観察された。ァセット whisker, ジズザグ whisker とともに六角形を示すので, whisker の向きは $\langle 0001 \rangle$ と推定される。プリズム面上の島状析出物は EDAX 分析より AlN であった。また, 湾曲した whisker は多結晶であると考えられる。1600°C では細かい多数の樹枝状結晶が観察された (Fig. 3-7-5 (b-c))。この樹枝部分を EDAX で分析すると AlN であった。この樹枝状 whisker は 1550°C で見られた whisker (Fig. 3-7-5 (a) A) のァセット面上の島状析出物の密度が上昇して生成したと考えられる。

1650°C ではァセットが発達した whisker (Fig. 3-7-5 (d) D) 及び粒状結晶 (Fig. 3-7-5 (d) E) が観察された。1550°C で観察された島状析出物は観察されなかった。また, AlN whisker の径は 1600°C 以下では 3 μm 以下で構成されていたが, 1650°C では 5 μm まで成長していた。尚, 粒状結晶は Al_2O_3 であった (Fig. 3-7-5 (d) E)。

3-7-4 AlN whisker の形態変化の原因

全ての AlN whisker に於いて, VLS 機構特有のドロップレットは観察されなかったことより, Al-N₂ 系の AlN whisker の成長は VS 機構と考えられる。

whisker の形態は各温度で大きく異なっている。whisker は気相成長であるので, その成長パラメーターは過飽和度である¹²⁾。本実験では N₂ ガス量は一定なので, 過飽和度は Al 蒸気の分圧に大きく依存する。従って, Al 融液からの Al 蒸気量が whisker 形態に大きく影響する。

温度に対応する Al 蒸気分圧 (過飽和度) の模式的な変化を Fig. 3-7-6 に示している¹⁴⁾。本実験の 1550°C では, 六角柱状のプリズム表面に AlN 組成を持つ島状析出物が多く観察された。この島状析出物はプリズム面上での二次元核生成により生成したと考えられる¹⁵⁾。このような島状析出物の存在は, プリズム面で核生成を起こさずにベーサル面の成長だけをもたらす過飽和度よりも, 本実験の 1550°C の過飽和度が高いことを示している (Fig. 3-7-6 (a))。微細な双晶を示すジグザグ結晶と曲がった多結晶の whisker も過飽和度が高い条件下で成長したことを示している。さらに, 過飽和度が上昇すると, 界面の不安定性が増し, 界面では二次元核生成密度が上昇し, 突起状の樹枝状結晶が生成するようになる¹⁶⁾。本実験の 1600°C での樹枝状形態の whisker (Fig. 3-7-5 (b)-(c) C) は, このような突起状樹枝状結晶であり, 1600°C の Al 蒸気分圧が 1550°C よりも高く, 過飽和度も上昇したと推定される (Fig. 3-7-6 (b))。一方, 対称的に 1650°C では, ァセットの発達した六角柱状の AlN whisker (Fig. 3-7-5 (d) D) が観察された。この whisker の形態は, プリズム面での二次元核生成はなく, Al 蒸気の

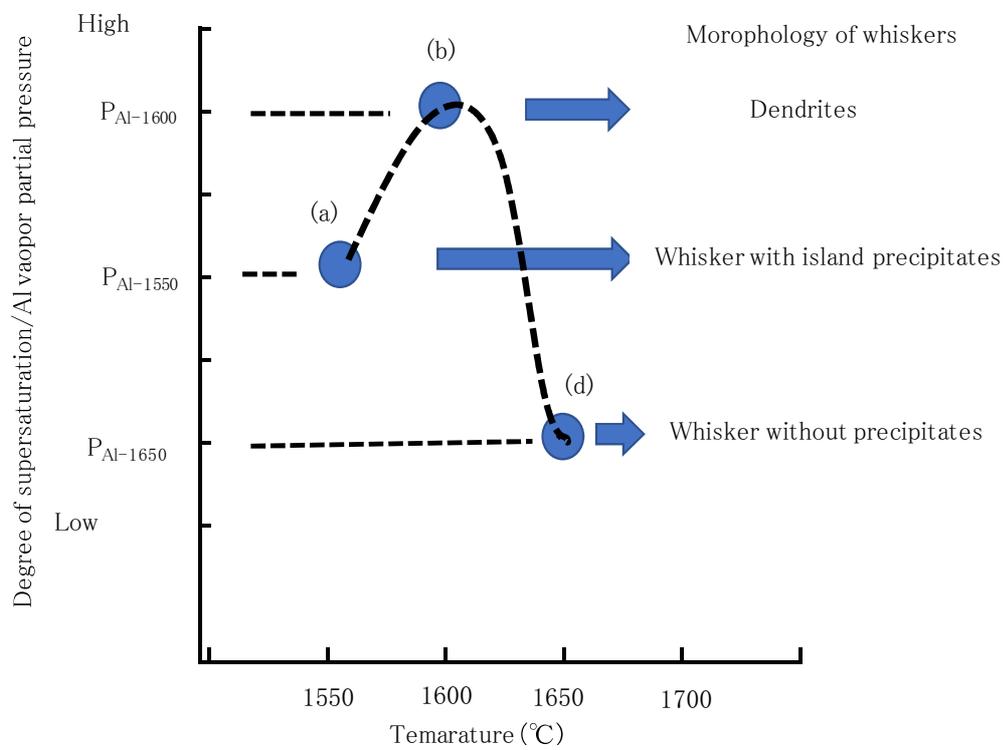


Fig. 3-7-6 Relationship between the morphology of whiskers and the degree of supersaturation depending on the partial pressure of Al vapor.

分圧は 1550°C よりも低く、過飽和度も低下したことを示している (Fig. 3-7-6 (d))。プリズム面上で二次元核生成が観察されないことから、蒸発した Al は主に whisker のベール面での成長に使われ、whisker の径は大きくなると予想される。実際に、他の温度で生成した whisker と比べ、1650°C の whisker の径は大きい。この観察結果からも 1650°C では過飽和度の低い条件で AlN whisker が成長したことを示している。Al 蒸気 の分圧は温度に影響するが、1650°C の Al 蒸気 の分圧が低い理由は Al 融液が少なくなったことと Al 融液を覆っている黒色の AlN 膜が厚くなったことが原因ではないかと考えている。

3-7-5 まとめ

Al 粉末を触媒なしで最高温度 (1650°C) まで N₂ 中で、生成する AlN whisker の形態変化とその成長機構を調べ、以下のことが明らかになった。

(1) AlN whisker の形態変化

ルツボ表層部に生成する AlN whisker は実験温度で様々な形態を示す。1550°C では、プリズム面表面に島状の小さな AlN 結晶を持つ Whisker、ジズザグ結晶の whisker、曲がった多結晶の whisker、1600°C では、樹枝状 whisker が見られた。一方、1650°C では <0001> に伸びたファセット面が明瞭な六角柱状の AlN whisker が見られた。このような AlN whisker の形態変化は過飽和度の変化、つまり、Al 蒸気 の分圧の変化で説明できた。

(2) AlN whisker の成長機構

様々な whisker の観察から、ドロップレットが見出せなかったことより AlN whisker は VS 機構により生成し、1550°C から 1600°C では過飽和度が上昇していく条件下で成長し、1650°C では低い過飽和度で成長したと推定された。

(3) 高熱伝導性フィラー AlN whisker 作製プロセス

高熱伝導性フィラーに最適な AlN whisker は樹枝を持たない高アスペクト比の whisker である。本実験結果から推定すると、上記の様な whisker は、二次元核が発生する Al 蒸気 の分圧より低く抑えた条件であれば作製可能と思われる。従って、Al-N₂ 系で量産化するには、①低温域では Al と N₂ の気液反応を出来るだけ避けて、②高温域では一定の Al 蒸気 を発生させながら低い分圧に制御し、AlN 板に Al 蒸気 と N₂ の反応による AlN whisker を析出するプロセスが考えられる。

3-7-6 参考文献

- 1) Jiajun Wang, Xiao-Su Yi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 3913–3917 (2003).
- 2) Jung-Pyo Hong, Sung-Woon Yoon, Taeseon Hwang, Joon-Suk Oh, Seung Chul Hong, Youngkwan, Jae-Do Nam, *Thermochimica Acta*, **537**, 70–75 (2012).
- 3) Y. Morisada, T. Sakurai, Y. Miyamoto, *Int. J. Appl. Ceram.*, **1**, 374–380 (2005).
- 4) 小林亮太, 高木豪之, 福富友貴, 岩上尚土, 野口陽平, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **53**, 820–823 (2016)
- 5) Ryota KOBAYASHI, Yuuki FUKUTOMI, and Takayuki TAKAGI, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **124**, 1161–1163 (2016).
- 6) M. Matsumoto, H. Saitou, Y. Takeuchi, S. Harada, M. Tagawa, T. Ujihara, *J. Crystal Growth*, **468**, 576–580 (2017).
- 7) 金子泰成, 松元義隆, 岩崎弘通, 西田稔, 毛利彰宏, 千葉昂, *材料*, **39**, 19–24 (1990).
- 8) Ayao Hiranaka, Xuemei Yi, Genki Saito, Jing Niu, Tomohiro Akiyama, *Ceramics International*, **43**, 9872–9876 (2017).
- 9) M.Radwan, M.Bahgat, *Journal of Materials Processing Technology*, **181**, 99–105 (2007).
- 10) Pablo G. Caceres, Herbert K. Schmid, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77-4**, 977–983 (1994).
- 11) A. Kato, K. Tomoda, *J. Chem. Soc. Japan*, **12**, 2344–2348 (1972).
- 12) B. Liu, Y. Bando, A. Wu, X. Jiang, B. Pierre, T. Sekiguchi, C. Tang, M. Miyomi, D. Golberg, *Nanotechnology*, **21**, 075708, (2010).
- 13) Miyuki NAKAMURA, Kenta KUROGI, Yuka TAKAHASHI, Harutoshi ASAKAWA, Arashi KITAKAZE and Ryuichi KOMATSU, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **30**, 266–271 (2023).
- 14) I. Sunagawa, “Crystals Growth, Morphology and Perfection”, CAMBRIDGE UNIVERSIYU PRESS, (2005) p.52.
- 15) I. Sunagawa, *J. Cryst. Growth* **99**, 1156–1161 (1990).
- 16) Mullins W. W., R. F. Sekerka, *J. Appl. Phys.*, **34**, 323–329 (1963).

4. 総括

本学位論文の主目的である(1) Si_3N_4 材料では Si_3N_4 粉末の高品質化, 特に, 金属 Si 直接窒化法による粒度調整並びに(2) AlN 材料では究極の高熱伝導性ファイラーである AlN whisker の作製につき, 成果を下記に示す。

(1) Si_3N_4 材料

従来の金属 Si 直接窒化法の Si_3N_4 粉末は固気反応が主体であるので, 窒化後, Si_3N_4 塊を粉砕して作製する必要がある。従って, 酸素量の増大, 粗大粒子の残存, 気相法のような粒度調整が出来ないなどの課題があった。本研究では, 窒化時に発生する $\text{SiO}(\text{g})$ を積極的に活用した気相法を付加すること及び窒化後に高温で熱処理し, Si_2ON_2 生成に伴う Si_3N_4 の形態変化を活用することにより build up 的な粒度調整ができるようになり, 低温焼結が可能な超微細 Si_3N_4 粉末及び高温高強度用粒状微細低酸素 Si_3N_4 粉末を開発できた。

(2) AlN 材料

パワーモジュールの用途拡大, 電子機器の高密度化に伴い, 高信頼性が求められ, 原料の高品質化が重要になって来ている。本研究では, AlN 焼結体のマイクロ組織制御, 高熱伝導性ファイラーとして好適な高アスペクト比の AlN whisker の作製を最も基礎となる Al-N₂ 系で検討した。その結果, AlN whisker は VS 機構により生成し, その形態は過飽和度, つまり, Al 蒸気の高分圧で整理できた。AlN 焼結体のマイクロ組織制御, 高熱伝導性ファイラーとして好適な高アスペクト比の AlN whisker は Al 蒸気の低い分圧下で作製できることを見出した。

以下に本研究で得られたその他の成果も合わせて下記に示す。

4-1 Si_3N_4 材料

4-1-1 金属 Si 直接窒化法により合成された Si_3N_4 粉末の特性

金属 Si 直接窒化法, シリカ還元法, ハロゲン化ケイ素法から得られた Si_3N_4 粉末の特性付けをしながら, 特に, 金属 Si 直接窒化法から得られた Si_3N_4 粉末が焼結体特性に影響を及ぼす問題点を検討した。その結果, 次のことがわかった。

(1) 金属 Si 直接窒化法の特徴

金属 Si 直接窒化法は固気反応が主体であり, 大きな発熱反応を伴うので, 高 α 分率の Si_3N_4 粉末を得るには難しい合成法である。また, 得られた窒化ケイ素インゴツ

トは粉碎・酸処理後、セラミックスの原料に供するので、粒度の分布が広く不揃い、粗大粒子や凝集粒子の残存、酸素や金属不純物が多い、結晶性が低いなどの特徴を有している。

(2) ハロゲン化ケイ素法/イミド熱分解法の特徴

ハロゲン化ケイ素法は大きな吸熱反応であるので、相制御が易しく、しかも、気相反応であるので、高純度、粒度が揃っている、結晶性が高いなどの特徴を有している。

(3) シリカ還元法の特徴

シリカ還元法も吸熱反応で相制御が易く、気相反応でもあるので、高純度、粒度が揃っているなどの特徴を有している。しかし、還元を使用する炭素が残り、それを除去する設備が必要になる欠点がある。

(4) 金属 Si 直接窒化法による高品質 Si_3N_4 粉末作製への指標

Si_3N_4 粉末中の金属不純物と α 分率は Si_3N_4 焼結体の高温強度に大きな影響を与えることから、金属 Si 直接窒化法による高品質 Si_3N_4 粉末には金属不純物の低減と高 α 化は必須である。本章では、その他粒度分布、一次粗大粒子、凝集粉粒子、酸素、結晶性などの課題が焼結体に与える影響については検討していないが、これらの特性は粉碎工程を経て原料粉末となる金属 Si 直接窒化法の持つ潜在的な欠陥であろうと考えている。

4-1-2 工業用金属 Si の高純度化研究

金属 Si 直接窒化法の問題点の一つである高純度化については出発原料の金属 Si の純度が大きく影響するので、工業用金属 Si の高純度化を検討した。その結果、次のことを達成した。

(1) 工業用金属 Si の一方向性凝固法による精製

純度 98 mass% の工業用金属 Si を一方向性凝固法による精製実験の結果、金属 Si 中の不純物を 100 mass ppm 程度に低減することができた。精製に及ぼす要因については、凝固速度の影響が大であった。しかし、この方法は不純物の濃縮部が全体の 10~30 mass% を占めるので、工業生産への適用は難しいと判断した。

(2) 工業用金属 Si の熔融・凝固・酸処理法

一方向性凝固法で高純度化した金属 Si の組織を検討したところ、金属 Si の結晶

粒界に不純物が濃縮していることを見出し、商業的にも適用できる工業用金属 Si の溶融・凝固・酸処理法を開発した。この方法に於いても、工業用金属 Si 中の金属不純物を 300 mass ppm 程度まで純度を向上させることができた。

4-1-3 金属 Si の窒化反応の研究

金属 Si 直接窒化法による窒化反応は大きな発熱を伴うため、高 α 分率の Si_3N_4 粉末を得ることが難しい。一般的には Fe などの触媒を添加し、高 α 分率を達成している。デンカでは、工業用金属 Si に CaF_2 の触媒を添加し、高 α 分率を達成していたので、その窒化反応速度を表式化し、その反応速度式の解析をベースに触媒なしで高純度金属 Si の高 α 化への窒化パターンを検討した。その結果、次のことがわかった。

(1) 工業用金属 Si の窒化反応

工業用金属 Si の窒化は、1100°C 付近から始まり、完全窒化には 1400°C まで加熱する必要があった。また、触媒 CaF_2 量が大であると活性化エネルギーが低くなる傾向にあり、窒化を促進した。低温域での窒化反応は非常に緩やかであり、従来の研究結果通り、Si 粒子を覆っている SiO_2 皮膜が窒化を妨害していた。

(2) 高純度金属 Si の窒化反応

高純度金属 Si の窒化に於いても窒化に供する金属 Si の表面を覆っている SiO_2 皮膜が原因で N_2 雰囲気下、低 P_{N_2} 分圧下 (例えば、 $\text{N}_2=25 \text{ vol}\%$, $\text{H}_2=75 \text{ vol}\%$) では、窒化は進まなかった。しかし、適切な P_{N_2} 雰囲気下 (例えば、 $\text{N}_2=75 \text{ vol}\%$, $\text{H}_2=25 \text{ vol}\%$) であれば、 H_2 が金属 Si の表面を覆っている SiO_2 皮膜の除去に働き、窒化反応を促進させた。また、 $\text{N}_2\text{-H}_2$ 雰囲気下で合成された Si_3N_4 インゴットには針状晶の Si_3N_4 が多く含まれていた。

以上より、窒化に供する工業用金属 Si、高純度金属 Si 両者とも、金属 Si の表面に覆っている SiO_2 皮膜の除去が窒化には重要であった。

4-1-4 Si_3N_4 粉末の高品質化研究 (I)

-金属ケイ素直接窒化法による粒子形態制御した窒化ケイ素超微細粉の作製-

金属 Si 直接窒化法で合成された Si_3N_4 は固気反応であるため、窒化後、生成した Si_3N_4 塊を粉砕しなければならず、その際、粒子表面の原子が乱れ、焼結体特性に少なからず影響を及ぼすと言われていた。また、ファインセラミックス原料としてはい

ろいろなニーズに答える必要があり、 Si_3N_4 粉末の特性を精密に管理できる技術が必要である。本章では、高純度金属 Si を出発原料とし、Si-O-N 系の Si 含有気相種の平衡分圧、熱力学に基づいた Si_3N_4 の形態変化 を持ち合わせた気相反応を加えた新しい金属 Si 直接窒化法を開発し、 Si_3N_4 粉末の超微粉化、粒状化、低酸素化を検討した。その結果、次のことがわかった。

(1) 高純度 Si の窒化

高純度金属 Si の窒化反応で得られた知見通り、高純度金属 Si の窒化に際し、 N_2 - H_2 、 N_2 - NH_3 雰囲気下で金属 Si 表面の酸化被膜から生じる $\text{SiO}(\text{g})$ と $\text{N}_2(\text{g})+\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{N}_2+\text{NH}_3(\text{g})$ の気相反応を活用し、2-3 章で得られた窒化反応から算出された窒化パターンを設定することにより、完全窒化と α 分率 90% を確保できた。

(2) 超微細 Si_3N_4 粉末の作製

金属 Si 直接窒化法でも Si 表面の酸化被膜(SiO_2) と窒化雰囲気中の酸素を起源とする $\text{SiO}(\text{g})$ と $\text{N}_2(\text{g})+\text{NH}_3(\text{g})$ との気相反応により針状微細結晶の Si_3N_4 を生成することができた。更に、 SiO_2 を積極的に添加し、 $\text{SiO}(\text{g})$ の分圧を高めれば、針状微細結晶が大量に析出し、 $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 程度の超微粉末の Si_3N_4 作製できた。また、得られた超微細粉末 Si_3N_4 は $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$ 系焼結助剤下では 1550°C でも焼結可能であり、常温強度も 800 MPa 程度発現させることができた。

(3) 粒状微細 Si_3N_4 粉末の作製

更に、 $\text{SiO}(\text{g})$ を Si より酸素との親和力の高い金属を含有するガス化学種、例えば、 CaF_2 ガスで還元すれば、 $\text{Si}(\text{g})$ が生成し、気相から析出する Si_3N_4 の形態が針状微細結晶から粒状微細結晶に変化することを確認した。つまり、金属 Si 直接窒化法でも粒状晶の Si_3N_4 粉末を得ることが可能となった。また、得られた粒状晶の Si_3N_4 粉末は解砕効果もあり、低酸素で酸素を多く含む微粉も少ないことより $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$ 系焼結助剤下の焼結体に於いて、アスペクト比の高い β 柱状晶が多く生成し、その不均質が全体的には均質化し、高温でも強度が低下しないことを確認した。

4-1-5 Si_3N_4 粉末の高品質化研究(II)

—金属ケイ素直接窒化法で作製した多孔質窒化ケイ素塊への高温熱処理が形態変化と粉体特性に及ぼす影響—

この章の目的は前章と同じで build-up 的な粒度調整を可能とする Si_3N_4 粉末の開

発である。前章では $\text{SiO}(\text{g})$ を活用した気相法を付与することで目的を達成したが、本章では Si-O-N 系の凝縮相の安定関係と熱力学に基づき、窒化後引き続きより高温で熱処理することによる Si_3N_4 の形態変化などにより、 Si_3N_4 粉末の粒状化、低酸素化を検討した。その結果、次のことがわかった。

(1) 粒状微細 Si_3N_4 粉末の作製

Si-O-N 系の凝縮相には Si , Si_3N_4 , SiO_2 と熱力学的データが十分に揃っていない Si_2ON_2 の 4 相が存在する。この Si_2ON_2 は Si_3N_4 焼結体の高温酸化実験等で晶出していることから、一度生成した多孔質の Si_3N_4 塊を引き続き同じ雰囲気下で窒化温度 1450°C 以上の温度で熱処理した。その結果、 Si_3N_4 の形態変化(針状晶→粒状晶)を確認した。更に、得られた粒状微細 Si_3N_4 粉末は解砕効果もあり、低酸素で酸素を多く含む微粉も少ないことより $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系焼結助剤下の焼結体に於いて、アスペクト比の高い β 柱状晶が多く生成し、その不均質が全体的には均質化し、高温強度が低下しないことも確認した。

4-1-6 レーザー気相法による $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ 系超微粉末の合成研究

Si_3N_4 焼結体の研究が進むと、セラミックスの欠点である靱性が浮上してきた。 Si_3N_4 モノリシックでは信頼性の向上は難しいと考え、レーザー気相法による粒子分散型の超微粉末の TiN 粉末、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ 複合粉末を合成し、粒子分散としての効果を検討した。その結果、次のことがわかった。

(1) レーザー気相法による超微粉末の合成

CO_2 レーザー気相法装置を用い、 SiCl_4 , TiCl_4 , NH_3 ガスにより超微粉末の Si_3N_4 粉末、 TiN 粉末、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ 複合粉末が合成できた。 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ 複合粉末では、 $1\ \mu\text{m}$ オーダーで Si_3N_4 と TiN が均一に分散していた。

(2) レーザー気相法で合成した超微粉末の焼結体評価

母相 Si_3N_4 粉末に TiN 粉末を添加した焼結体は市販の粒子径大の TiN 粉末、プラズマ TiN 粉末を添加したものより、今回、レーザー気相法で合成した粒子径小の TiN 粉末の方が焼結体密度、靱性とも高い傾向にあった。また、添加量が多くなるほど、焼結体密度、靱性値も向上した。また、レーザー気相法で合成した $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ 複合粉末添加焼結体は Si_3N_4 と TiN の混合品を添加したものより、焼結体の密度が向上した。その結果、助剤量を減少させることができ、高温強度が改善できた。

4-2 AlN 材料

4-2-1 AlN 焼結体特性に及ぼす金属 Al 直接窒化法 AlN 粉末の特性研究

金属 Al 直接窒化法で得られた AlN 粉末に於いて、特に、粒度、表面酸素、内部酸素、結晶性に着目し、焼結体特性の熱伝導率への影響を検討した。その結果、次のことがわかった。

(1) 熱伝導率に及ぼす表面酸素の影響

金属 Al 直接窒化法で得られる AlN 粉末には粉砕に伴う表面酸素を多く含む微粉 ($1 \mu\text{m}$ 下) が存在し、焼結体の熱伝導率に悪影響を及ぼした。

(2) 熱伝導率に及ぼす内部酸素の影響

AlN 粉末の全酸素は金属不純物よりはるかに焼結体の熱伝導率の低下に影響を及ぼす。とりわけ、内部酸素(固溶酸素)は $200 \text{ W}\cdot\text{m}\cdot\text{K}^{-1}$ 以上の熱伝導化には重要であり、内部酸素、全酸素を夫々 $0.2 \text{ mass}\%$ 、 $0.5 \text{ mass}\%$ まで低減し、結晶性を高めることにより、 $240 \text{ W}\cdot\text{m}\cdot\text{K}^{-1}$ の値が得られた。

(3) 熱伝導率に及ぼす結晶性の影響

AlN 粉末の結晶性は内部酸素と大きく関係するが、粒内の格子欠陥の少ない結晶性の高い AlN 粉末が $200 \text{ W}\cdot\text{m}\cdot\text{K}^{-1}$ 以上の高熱伝導化には重要であった。

以上の結果をとりまとめた金属 Al 直接窒化法で得られる AlN 粉末の高熱伝導化に要求される粉体特性は以下のとおりである。

- ① 全酸素は勿論のこと、内部酸素も出来るだけ少ない粉末が好ましい。
- ② 粒度は $1 \mu\text{m}$ 以下の表面積の多い粉末を含まない粉末が好ましい。
- ③ 平均粒子径は緻密化を考慮し、 $3 \mu\text{m}$ 以下で十分である。
- ④ 結晶性は高く、しかも格子欠陥を含まない粉末が好ましい。

4-2-2 AlN 白板の高強度化研究

セラミックスの強度は組織に大きく依存し、粒子は小、粒界相は少なく且つ三重点に位置することが好ましいことを踏まえ、 $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の各種液相組成から析出する組織と AlN 焼結体の強度の関係を検討した。その結果、次のことがわかった。

(1) 焼結メカニズム

Y_2O_3 を焼結助剤として用いた AlN の焼結は昇温時に粒界相を生成し、 1700°C 近辺からその粒界相が AlN 粉末中の酸素 (Al_2O_3) と反応し液相を作り、焼結していることがわかった。 $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系では $2\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ を析出する液相線が最適な液相

組成であることを確認した。

(2) 高強度 AlN 白板作製の最適焼結条件

- ① AlN 白板の強度向上には AlN の液相焼結の液相組成と液相量が重要であることを確認した。
- ② AlN 粉末中の酸素が少なく、脱脂時にも酸化量が少ない Al_2O_3 還元法の AlN 粉末は容易に高強度の AlN 焼結体が得られるが、金属 Al 直接窒化法から得られた酸素の多い AlN 粉末では、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の状態図を理解し、適切な液相線で焼結しなければ、高強度 AlN 白板は得られない。具体的には、出来るだけ酸素の少ない AlN 粉末を用い、 Y_2O_3 粉末と AlN 粉末中の酸素 (Al_2O_3) と反応しやすいように事前に Y_2O_3 粉末を混合し、更に、昇温時には $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系状態図中の $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Y}_2\text{O}_3$ が出来るだけ生成しないように昇温速度を速めて $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を析出する液相線で焼結すれば、高強度の AlN 白板が得られる。

(3) 高強度 AlN 白板の組織

- ① 高強度の AlN 白板の組織は稜線が明瞭な小さな AlN 結晶粒に覆われており、低強度の AlN 白板の組織は稜線が不明瞭で大きな AlN 結晶粒で構成されていた。

4-2-3 AlN 白板の高熱伝導化研究

AlN 焼結体の高熱伝導化は析出する AlN 粒子に固溶する金属不純物、酸素が共に少ないことが理想である。特に、酸素の影響は大きく、一般に Y_2O_3 焼結助剤により AlN 粒内の酸素をトラップし、高熱伝導化を図っている。3-2 章で述べた量産ベースでの AlN 白板の高強度化研究で見出した粒界相の生成・析出挙動の結果をベースに金属 Al 直接窒化法と Al_2O_3 還元法両プロセスの AlN 粉末を用い、量産化レベルで高熱伝導 AlN 白板に求められる AlN 粉末の特性と焼結条件を検討した。その結果、次のことがわかった。

- (1) AlN 粉末中の酸素 (Al_2O_3) と添加する焼結助剤 Y_2O_3 が作り出す $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の液相線が重要である。
- (2) 最適な液相焼結の領域は $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を析出する液相組成で出来るだけ液相量が多いことが重要である。
- (3) Al_2O_3 還元法の AlN 粉末を用い、 $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を析出する液相線で焼結することを目指すが、焼結温度に達するまでに AlN 粉末中の内部酸素をトラッピングする Y_2O_3 を残すことが重要である。従って、 1000°C からの昇温速度を速め、AlN 粉末の

表面酸素との反応を抑止できれば量産レベルで $200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ は可能である。

- (4) AlN 粉末中の酸素(工程中に酸化されたものも含む)が多い金属 Al 直接窒化法の AlN 粉末では、昇温中に $2\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ を経て $3\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ が多く生成する。その結果、焼結時には Y_2O_3 が消失し、AlN 粉末中の内部酸素をトラッピングする作用がなくなり、高熱伝導化を達成することが難しい。1000°Cからの昇温速度を速めても Al_2O_3 還元法 AlN 粉末の熱伝導率には及ばない。
- (5) 酸素が少なく、耐酸化性に優れている Al_2O_3 還元法の AlN 粉末は高強度、高熱伝導が発現し易い粉と言える。
- (6) 酸素が多く、酸化されやすい金属 Al 直接窒化法 AlN 粉末でも、例えば、3-1 章の E-2, D-2 の粉末であれば、本研究の昇温・焼結メカニズムをベースに作製すれば $200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 可能と考えられるが、各工程で配慮すべき点が多く、高熱伝導の白板を大量生産し難い粉末と言える。

4-2-4 銅回路 AlN 基板の高強度化研究

大電力モジュールは過酷な環境下で使用されている場合もあり、銅回路 AlN 基板の高強度化が要求されてきた。銅回路 AlN 基板の高強度化には、AlN 焼結体の高強度化は勿論であるが、AlN 焼結体と Cu 板の接合時に熱膨張差に起因する残留応力の低減も重要である。本章では、接合時のロー材の Ag の拡散距離と残留応力の関係を検討した。その結果、次のことがわかった。

- (1) Cu 板と AlN 白板とをエポキシ系接着剤により接合した銅回路 AlN 基板の抗折強度から銅回路 AlN 基板の抗折強度は下記式で表されることを見出した。

$$\sigma(\text{ANP}) = \sigma(\text{BS}) + \sigma(\text{CR}) - \sigma(\text{RS})$$

$\sigma(\text{ANP})$: 銅回路 AlN 基板の強度

$\sigma(\text{BS})$: AlN 白板の強度

$\sigma(\text{CR})$: Cu 板の補強効果

$\sigma(\text{RS})$: 接合工程での残留応力

- (2) 接合した Cu 板の補強効果の抗折強度の寄与分は銅回路のパターンに左右するが、100 MPa 程度はある。
- (3) Cu 板と AlN 白板の接合条件により、ロー材成分の Ag の Cu 板中への拡散距離が変化し、その距離が大きくなると Cu 板が硬化し、銅回路 AlN 基板の抗折強度が低下することがわかった。つまり、AlN 白板と Cu 板の接合は低温度・短時間で

処理することが必要である。

4-2-5 銅回路 AlN 基板の量産化プロセスの開発

大電力モジュールに用いられる基板は当初、銅回路 Al_2O_3 基板の製造で用いられていた活性金属法のパターン搭載法を採用したが、歩留まりが悪い欠点があった。本章では、活性金属法のロー材で接合した層とその酸への溶解性を考慮したエッチング剤を検討し、経済性に富む銅回路 AlN 基板の新しい量産化プロセスを開発した。

(1) 新接合ロー材と層別エッチングの開発

一般的に使用されている Ag-Cu-Ti 系接合ロー材と同様な働きを持ち酸への溶解度が大である Zr を添加する接合ロー材を見出した。また、酸による不要物の溶解には、不要 Cu 板と不要な Ag-Ti-Zr 系合金、TiN, ZrN 接合層に分けて適切な薬液を用い 2 段階のエッチング(フルエッチング)により、絶縁性に悪影響を及ぼす導電性不純物を完全に除去することができた。開発した量産プロセスをフルエッチングプロセスと名付けた。

(2) フルエッチングプロセスの効果

上記フルエッチングプロセスにより、接合工程の接合ロー材のはみ出し、位置ズレ、接合不良の問題が解決され、パターン搭載プロセスに比べ、生産性が大幅に向上した。また、ロー材印刷工程において、スクリーン印刷の代わりにロールコーターが使用できるようになり、AlN 白板へのロー材塗布能力を大幅に向上させた。

4-2-6 高信頼性セラミック基板の開発

銅回路 AlN 基板が世の中で普及され始めると、銅回路 Al_2O_3 基板より熱的な機能は優るが、強度的な機能は劣ることがわかってきた。つまり、繰り返しの熱履歴により AlN 材料にクラックが発生し、その後、クラックの進展・破壊の順に進み、信頼性が損なわれることがわかった。その対応策として、下記高信頼性のセラミック基板を開発した。

(1) エッチングファクターを制御した銅回路 AlN 基板の開発

接合層別のエッチング剤を開発したことより、回路基板の裾野を緩やかにする技術により、繰り返しの熱履歴の熱応力を緩和することが出来た。

(2) Al 回路 AlN 基板の開発

繰り返しの熱応力に際し、柔らかい Al の変形で発生応力を緩和する新しい Al 回路 AlN 基板を開発した。

(3) 銅回路 AlN 基板の開発

構造材料に使用され、AlN の 2 倍程度の強度が見込まれる Si_3N_4 材料に注目した銅回路 AlN 基板を開発した。熱的機能については厚みで熱抵抗を調整した。

4-2-7 Al-N₂ 系の AlN whisker の合成研究

- Al-N₂ 系の AlN whisker の形態挙動と生成機構 -

Al 粉末を触媒なしで最高温度 (1650°C) まで一貫して N_2 を流し、特に、高温下における Al 蒸気と N_2 の気相反応により生成する AlN whisker の形成挙動、形態挙動と生成機構を検討した。その結果、次のことがわかった。

(1) AlN whisker の形成挙動

AlN whisker は Al 蒸気発生場所の近傍にある基体に析出した。今回の実験では、Al の液体がルツボ容器の底に残っていたので、ルツボ下部周辺から Al 蒸気が表面部へ移動しながら周囲の N_2 と反応し、AlN whisker が形成された。

(2) AlN whisker の形態挙動

ルツボ表層部で 1550°C から 1650°C の間に 4 種類の形状を有する AlN whisker を確認した。1550°C ではジグザグの AlN whisker、プリズム面に島状の析出物を有した AlN whisker、1600°C では樹枝状結晶の AlN whisker、1600°C ではベーサル面が発達した AlN whisker である。これらの形態の変化は Al 蒸気 の分圧に依存する過飽和度で説明できた。

(3) AlN whisker の生成機構

Al 蒸気と N_2 との気相反応による AlN whisker は気液反応が終了する 1550°C 近辺から始まり、1650°C まで継続生成した。AlN whisker の生成機構は全ての AlN whisker に VLS 機構特有のドロップレットが見られなかったことより、VS 機構により生成していた。

(4) 今後の量産化

Al-N₂ 系で高アスペクト比の AlN whisker を量産化するには、①低温域での Al と N_2 の気液反応を出来るだけ避け、②高温域に於いて、一定の Al 蒸気を発生させ

ながら Al 蒸気を低い分圧に制御し, AlN 板に Al 蒸気と N₂ の反応による AlN whisker を析出させるプロセスが考えられる。

4-3 今後

今後, 液相法, 気相法などによるセラミックス原料の作製並びに難焼結材料の液相焼結に形態制御技術を展開し, セラミックスが持つ本来の特性を発現させたい。

謝辞

本研究の実験，投稿論文，学位論文作成に際し，多大なご指導を頂きました山口大学大学院創成科学研究科物質工学系専攻小松隆一教授には心より感謝申し上げます。

また，学生時代の恩師であります北風 嵐先生には公私ともどもご助言と励ましを頂きました。本当にありがとうございました。

AlN 材料の研究では，AlN whisker の合成実験を一手に引き受けてくれ徹夜しながら管状炉を見守ってくれた黒木健太君に感謝申し上げます。また，結晶工学研究室の皆様も温かく接していただき，元気づけられました。

学位論文の審査におきましては，予備審査、本審査、公聴会で副査を引き受けていただき、適切なご助言をいただきました鬼村謙二郎教授，酒多喜久教授，藤森宏高准教授，麻川明俊助教授には、心よりお礼申し上げます。

私が Si_3N_4 ，AlN 材料の研究に携われたきっかけは昭和 56 年 10 月に通商産業省工業技術院が設立した「次世代産業基盤技術研究開発制度」に最初から参画できたことであります。当時の大牟田工場の古屋開発研究部長（後の副社長）に感謝致します。また，当時の成果を本研究に活用させていただきました。ありがとうございます。

デンカを退職され直接の上司であります倉成洋三さんと小林晃一さんが遠方より激励を兼ねて自宅まで来られたことも大きな励みになりました。現役の吉野常務、加賀君、広津留君、江本君、谷口君には資料を提供して頂きました。また、当時の大牟田工場並びに中央研究所の先輩・後輩にも大変お世話になりました。本当にありがとうございました。

最後に自宅のパソコンの前に座る機会が多くなり，登山，旅行にも連れて行けず，畑作業を強いても笑顔で励ましの言葉を浴びせてくれた家内に感謝します。