

AlN セラミックスの特性におよぼす大径 AlN ウィスカー添加の影響

小柳 和斗, 宮田 瑠菜, 小林 亮太*

Effect of the Addition of Large-sized AlN Whiskers on the Properties of AlN Ceramics

Kazuto Koyanagi, Runa Miyata and Ryota Kobayashi*

Received 30 November 2024; Accepted 17 January 2025

Aluminum nitride (AlN) ceramics containing large-sized AlN whiskers were fabricated to investigate their effects on thermal conductivity and mechanical properties. As the whisker content increased, both the relative density and thermal conductivity exhibited a decreasing trend. Microstructural observations of the sintered and green bodies revealed the presence of voids around the whiskers, which contributed to the reduction in relative density.

Keywords: Aluminum nitride, Whiskers, Sintering, Relative density, Thermal conductivity.

1. 緒言

近年、IT・エレクトロニクス社会の発展に伴い、半導体デバイスの需要が大きく増加しており、電気自動車のインバーターに用いられるパワーデバイスや高輝度 LED などの光源デバイスにおいては、高出力化とともに、小型・軽量化も進んでいる。このような小型・軽量化では、大電流によって集中的に熱が発生し、デバイスの劣化や性能低下が生じやすくなる。このため、パワーデバイスに用いられるセラミックス放熱基板の熱伝導性を高めることが求められている。現在、セラミックス放熱基板としては安価なアルミナ (Al_2O_3) が一般的に使用されているが、デバイスの高性能化とともに、熱伝導性と機械的特性により優れた性質を持つ窒化アルミニウム (AlN) の使用が拡大している。一方で、AlN は難焼結性の物質であるため、その緻密な焼結体の作製には焼結助剤を添加したうえで高温・長時間の焼結を必要とする。しかし、高温焼結では過度な粒成長が起これ、強度や靱性が低下しやすい。このため、AlN セラミックスの製造においては、熱伝導性と機械的特性の両者を同時に向上させることは挑戦的な課題となっている。

AlN セラミックスの製造において高い熱伝導性と優れた機械的特性を両立させることを目的として、AlN の針状結晶である AlN ウィスカーを分散強化材あるいは種結晶として AlN 粉末に添加して焼結させる試みがなされて

いる。われわれはこれまで、AlN ウィスカーを添加して低温で焼結した焼結体で機械的特性の向上を確認しているが、熱伝導率が低くなる傾向がみられている[1,2]。また、添加する AlN ウィスカーを小さなサイズのものとすると機械的特性はより向上するが、熱伝導率についてはあまり変化しないことも明らかにしている[3]。われわれのグループ以外でも、AlN セラミックスの組織制御に AlN ウィスカーを用いた例が報告されており、高温焼結を行うことで AlN ウィスカーを核とした粒成長が起これ、破壊靱性の向上や熱伝導率の異方性制御が実現されている[4,5]。一方で、特性に大きな影響をあたえうる AlN ウィスカーのサイズや添加量の影響については不明な点が多く残されている。一般的には、大きなサイズの AlN ウィスカーを用いた場合、それらは粗大粒子として働く可能性があり、焼結性を低下させると考えられる。一方、粒子サイズが大きくなると粒子界面の数は少なくなるため、熱伝導性はむしろ向上する可能性もある。

本研究では、これまでの研究とは異なり、比較的サイズの大きな大径 AlN ウィスカーを選択して AlN 粉末に添加して焼結を行い、大径 AlN ウィスカーの添加量が焼結体の特性にどのように影響するのか、基礎的なデータを得ることを目的として研究を行った。

2. 実験方法

2.1 AlN ウィスカーの合成

市販の Al 粉末 (高純度化学, 99.9%, 3 μm) を反応焼結窒化ケイ素製のるつぼに詰めて、カーボンパイプを発熱体として高周波誘導加熱炉で加熱を行った。1 atm の Ar 雰囲気下で 1450°C まで上昇した後、30 分キープすることで Al を融解させた。このキープ中にガスを Ar から N_2 に切り替え、 N_2 雰囲気下で 1700°C まで昇温した後、

東京都市大学 理工学部 応用化学科
(〒158-0087 東京都世田谷区玉堤 1-28-1)

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Tokyo City University, Tokyo City University
(1-28-1 Tamazutsumi, Setagaya-ku, Tokyo 158-0087, Japan)

*Corresponding Author rkobaya@tcu.ac.jp

2時間キープすることで AlN ウィスカーを合成した。合成プロセスの詳細については既報[6]に示されている。

合成した AlN ウィスカーをエタノール中に投入して超音波分散させた後、1 min 程度の短時間の遠心分離を行った。上澄み液には微細なウィスカーが多く含まれているため、沈殿物を乾燥させて大径ウィスカーとして回収した。得られた大径ウィスカーの直径は約 10~40 μm 、長さは約 100~1000 μm であった。

2.2 AlN 焼結体の作製と評価

市販の微細な AlN 粉末（トクヤマ製，H グレード，平均粒径 1.2 μm ）に内掛けで 5 wt% の酸化イットリウム (Y_2O_3) を焼結助剤として添加し，さらにアクリルバインダーとフタル酸ビス-2-エチルヘキシルをそれぞれ 1 wt% ずつ添加し造粒した。この粉末に 2.1 で回収した大径 AlN ウィスカーを内掛けで 0, 5, 10, 20, 30 vol% になるように添加し，アルミナ乳鉢と乳棒で 10 分間湿式混合し，80 MPa で一軸加圧成形を行い，さらに 200 MPa で CIP 成形を行った。これらの成形体を市販の粒径の大きな AlN 粉末（タキオン製，平均粒径 7 μm ）を詰め粉としてカーボンるつぽに入れ，高周波誘導加熱炉を用いて 1 atm の N_2 雰囲気下で 1800 $^\circ\text{C}$ まで昇温，2 時間キープしたのち室温まで炉冷した。

得られた焼結体の表面をダイヤモンドディスクで研削し，さらにダイヤモンドスラリーとバフを用いて研磨した。その後，アルキメデス法による相対密度の測定，レーザーフラッシュ法による熱伝導率の測定，走査型電子顕微鏡（SEM）による表面の微構造観察，X 線回折（XRD）による構成相の同定を行った。

Table 1 Relative density and thermal conductivity of the samples

Sample name	Relative density [%]	Thermal conductivity [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]
W0	97.1	141
W5L	96.6	135
W10L	95.6	81
W20L	85.5	72
W30L	75.4	61

3. 実験結果および考察

3.1 相対密度・熱伝導率

得られた焼結体の相対密度，熱伝導率を **Table 1** に示す。表中の試料名の数値は大径 AlN ウィスカーの添加量を表している。AlN ウィスカーの添加量と相対密度には明確な相関が見られる。ウィスカーを添加していない W0 試料では相対密度 97% 以上であるが，添加量が増加するにしたがって低下していき，W30L 試料では 75% 程度に留まっていた。相対密度が低下した要因として，焼結体中でのウィスカー同士の重なりによる空隙の増加が考えられる。ウィスカー同士が密に重なり合う場所では，AlN 粒子が隙間に入り込めないことや，焼結前の成形段階でウィスカーが重なり合っつつかえ棒のような役割をすることで，流動性が悪くなり，空隙が形成されたと考えられる。AlN ウィスカーの添加量と熱伝導率についても相対密度と同様に相関がみられ，添加量が増大すると熱伝導率は明らかに減少している。熱伝導率の低下の大きな要因として，ウィスカー添加による空隙の増加が考えられる。

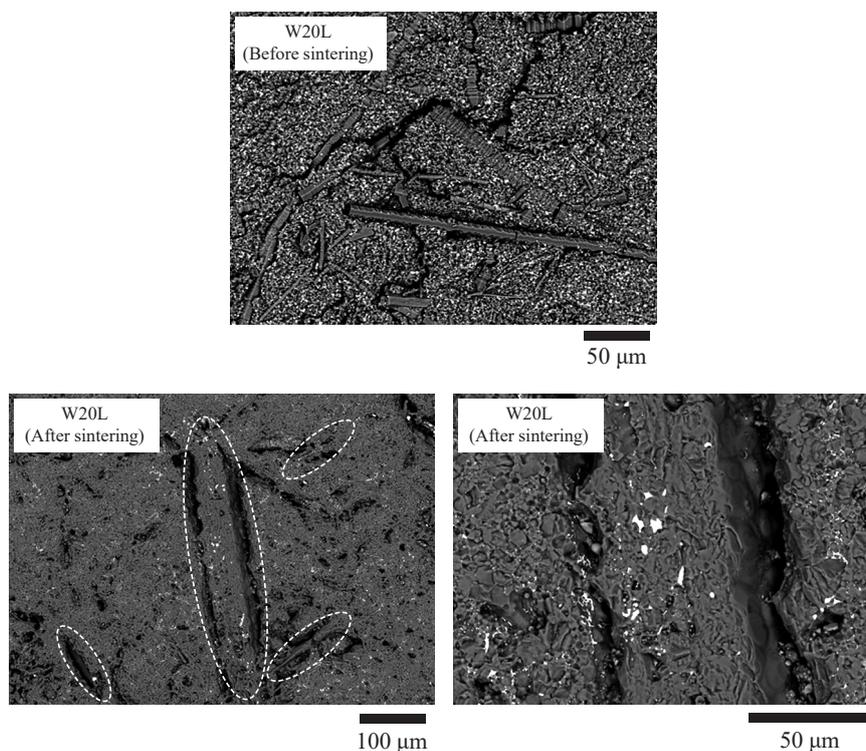


Fig. 1 SEM images of the W20L sample before and after sintering

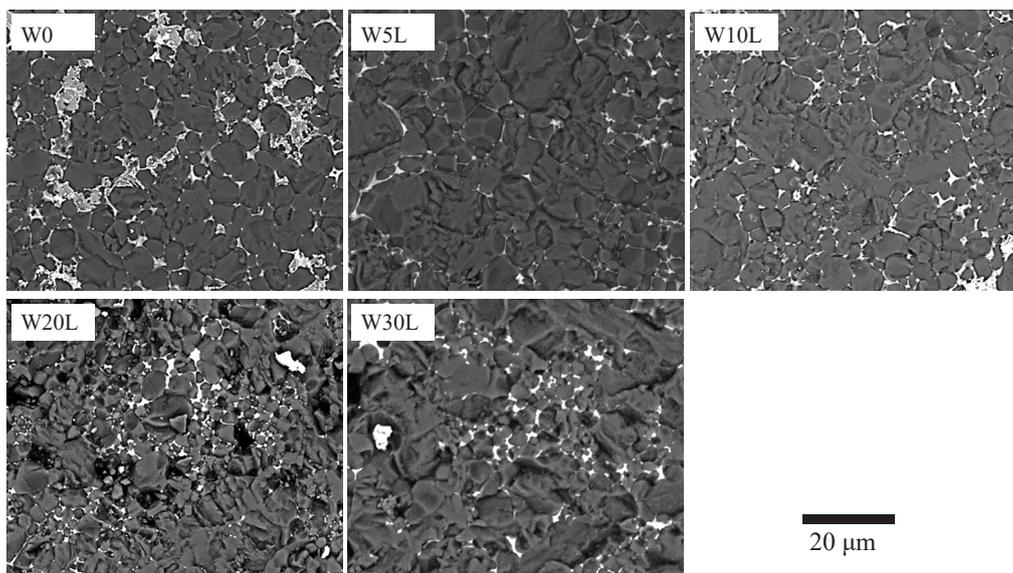


Fig. 2 SEM images of the samples (higher magnification)

3.2 微構造

焼結前の成形体と焼結体の微構造を低倍率のSEMにより観察した結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 では、代表的な例として W20L 試料の SEM 画像を示している。焼結前の成形体の SEM 画像を見ると明らかであるが、成形の時点ですでにウイスキアの周囲に大きな空隙が存在している。焼結体の SEM 画像では、AIN 粒子同士は接合しているが、ウイスキアの周囲（画像中の破線で囲まれた部分）には依然として空隙が残存していることがわかる。こうした空隙は、相対密度が低下している W10L 以降の試料で多く確認された。一方で、焼結体中に見られるウイスキアの表面は滑らかではなく、AIN 粒子が接着して一部は取り込まれている様子も確認できる。なお、すべての試料でダイヤモンドディスク研削とバフ研磨を実施しているが、W10L 以降の試料では空隙の影響により脱粒が起りやすくなっており、平滑な面を得るのが困難であった。

得られた焼結体の表面の微構造を高倍率のSEMにより観察した結果を Fig. 2 に示す。これらの画像は、ウイスキアによる空隙がない場所を観察したものである。いずれの試料においても、AIN 粒子同士はよく接合しており、比較的緻密な微構造を有するよう見える。また、粒界に沿って白色部分が存在するが、これらは焼結助剤と AIN 粒子表面の酸化層が反応して焼結中に液相を形成し、それらが固化してできた粒界相である。上記の結果から、大径ウイスキアの存在自体は AIN 粒子同士の焼結には大きな影響をおよぼしていないことが理解できる。

3.3 構成相の同定

ウイスキア添加量による焼結体の粒界相の変化を X 線回折 (XRD) で調査した結果を Fig. 3 に示す。なお、焼結体中に含まれる少量の粒界相を同定するため、Fig. 3 の縦軸の X 線回折強度は平方根でプロットしている。W0 試料、W5 試料、W10 試料においては AIN 以外の構成相

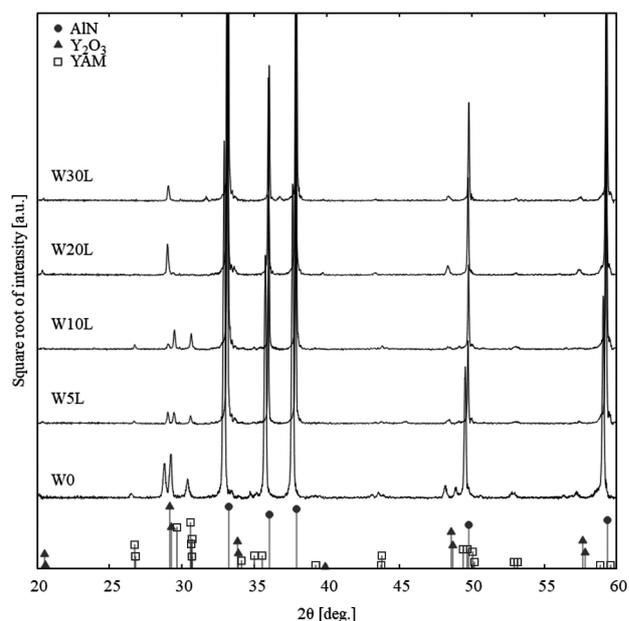


Fig. 3 XRD patterns of the samples

として $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ (YAM) が生成していた。さらにすべての試料で焼結助剤である Y_2O_3 が残存していることが確認された。W20 試料と W30 試料については YAM が確認されず、AIN 以外には Y_2O_3 のみが検出された。通常の AIN 焼結体では、AIN 粒子表面の酸化層と少量添加した助剤はすべて反応して、Y-Al-O 系の液相を形成して固化するため、 Y_2O_3 が残存することは少ない。W20 試料と W30 試料では比表面積の小さな大径ウイスキアを多く添加することで、AIN 粒子の表面に存在する酸化層の量が相対的に減少し、AIN の焼結において重要な液相の形成量が少なくなり、YAM がほとんど生成されずに添加された Y_2O_3 が残ったと考えられる。液相の形成量が減ったことで、AIN の焼結において重要な液相による粒子再配

列の促進や、液相への粒子の溶解・再析出のプロセスが進行しにくくなり、ウイスキー添加による空隙の増加も相まって、より大きく相対密度の低下が引き起こされたと考えられる。

4. 結 言

本研究では、粒子サイズが比較的大きな AlN ウイスキーを AlN 粉末に添加して焼結体を作製した。ウイスキーの添加量が増大すると相対密度、熱伝導率ともに減少する傾向が確認された。いずれの変化も、ウイスキー

の添加により焼結体中に生成した空隙の影響が大きいことがわかった。また、粒界相としてウイスキーの添加量が少ない場合は YAM が生成したが、添加量が多い場合は焼結助剤である Y_2O_3 がそのまま残存しており、ウイスキー添加量の増加による酸化層の減少が微構造や構成相にも影響していることが示唆された。今後、成形体の粉体の充填性の改善、焼結温度や焼結助剤の添加量の検討を行い、大径ウイスキーを多く添加した場合でも緻密な焼結体を作製し、特性評価を進めることを目標として研究を進める。

References

- [1] H. Okazaki, R. Kobayashi, R. Hashimoto, E. Fukushi, J. Tatami, Thermal conductivity and mechanical strength of low-temperature-sintered aluminum nitride ceramics containing aluminum nitride whiskers, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 128 (2020) 991–994.
- [2] R. Kobayashi, T. Takagi, Y. Fukutomi, N. Iwamoto, Y. Noguchi, Fabrication, microstructure, and thermal conductivity of AlN whisker/AlN composite ceramics, *J. Soc. Powder Technol., Japan* 53 (2016) 820–823.
- [3] E. Fukushi, R. Miyata, H. Okazaki, R. Kobayashi, Effect of classified aluminum nitride whisker addition on densification and mechanical strength of low-temperature-sintered aluminum nitride ceramics, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 132 (2024) 633–636.
- [4] N. Kondo, A. Shimamura, M. Hotta, H. Shimizu, T. Ujihara, Y. Ohnishi, Control of microstructure and mechanical properties of sintered aluminum nitride through addition of aluminum nitride whiskers, *J. Asian Ceram. Soc.* 9 (2021) 1248–1254.
- [5] H. Shimizu, N. Kondo, A. Shimamura, M. Hotta, S. Harada, T. Ujihara, Y. Ohnishi, High fracture toughness AlN achieved by addition of AlN whiskers and tape-casting, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 130 (2022) 195–198.
- [6] R. Kobayashi, Y. Fukutomi, T. Takagi, Synthesis of AlN needles by nitridation of Al-Si melt, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 124 (2016) 1161–1163.