

難焼結性セラミックスの焼結技術

Development of the Sintering Process for Aluminum Nitride

松原 敏夫*
MATSUBARA Toshio

抄 録

難焼結性セラミックスである窒化アルミニウム(AIN)について、焼結助剤を用いることなく放電プラズマ焼結 (SPS) 及び熱間等方圧加圧 (HIP) により、迅速な焼結技術の開発を試みた。SPS では加熱時の圧縮方向変位を測定することで焼結条件が最適化できた。本研究では加圧力 50MPa, 焼結温度 1550°C, 保持時間 10 分で貫通孔のない焼結体の作製が可能であった。SPS 後の焼結体について HIP を用いて窒素ガス雰囲気, 加圧力 200MPa, 保持時間 1 時間で処理することにより緻密体の作製が可能であった。ただ焼結助剤を用いないため固溶酸素の排出が十分でなく、熱伝導率は約 90W/m・K と市販品に比べて劣る結果となった。

1 はじめに

セラミックス材料は熱、電気及び機械的特性に優れるため電子部品や機械部品として多く用いられている。例えば窒化アルミニウム (AIN) は高い熱伝導率と電気絶縁性により、放熱基板やヒートシンク部材として用いられている。一般にセラミックス材料は原料粉末を焼き固める (焼結) 工程を経て製品となるが高融点で塑性変形能に乏しいため焼結には高温、長時間が必要である。近年、材料の複合化や構成元素の種類を増やす多角化によりより優れた特性や新機能を探索する研究が盛んに行われている。セラミックスの場合、こういった新規材料は粉末として合成されることが多く、特性評価のためには焼結技術は欠かせない。

本研究では AIN を対象として、放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering: SPS) を用いて Y₂O₃ などの焼結助剤を添加しないプロセスを検討した。SPS は一軸圧縮した粉体にパルス電流を通電することにより、高速加熱が可能で従来法と比較して迅速な焼結が期待できる。その後、熱間等方圧加圧 (Hot Isostatic Press: HIP) による焼結体の緻密化を検討した。HIP は高いガス圧を高温で負荷することにより、閉気孔を除去することが可能であることから、焼結や鋳造プロセスにより発生した欠陥除去技術として用いられている。

2 供試材料及び実験方法

供試材料として用いた AIN 粉末 ((株)トクヤマ製 E グレード) の特性値を表 1 に示す。なお一次粒径は約 1.0 μm であった。焼結には放電プラズマ焼結装置 (富士電波工機(株)製 SPS-1050) を用いた。AIN 粉末を 5g 秤量し、図 1 に示すように中空黒鉛ダイス (φ 50/20.5×40mm) とパンチ (φ 20×20mm) 内に充填した。なお黒鉛ダイス及びパンチと AIN 粉末の間には離型のためにカーボンペーパー (0.2mm 厚) を用いた。AIN 粉末を充填した黒鉛型を装置電極間に配置し加圧力を 50MPa とした。その後、チャンバー内を 10Pa 以下の真空中に排気し、加熱速度 100°C/min で所定の温度まで加熱、10 分間保持してから炉冷した。なお温度測定は黒鉛型に φ 1mm の測定穴を放射温度計で観察した。測定穴の深さは内壁から 1mm とした。

次に SPS 装置を用いて作製した予備焼結体 (約 φ 20mm×2mm) について、HIP 処理 ((株)神戸製鋼所製 O2-Dr.HIP) を実施した。予備焼結体を BN ルツボに入れ、真空置換後窒素ガスを充填・圧縮し、黒鉛ヒーターを用いて昇温速度 600°C/h で所定の温度まで加熱し 1 時間保持した後、炉冷した。

作製した焼結体は切断し、断面に対して樹脂埋め研磨を行いビッカース硬さ (松沢精機製 MXT70) を測定した。また微細組織については、焼結体をハンマーで破壊し、その破面について走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM, 日本電子(株)製 JSM-6010LA) を用いて観察した。

* 機械技術担当

表 1 供試材料

不純物					比表面積	平均粒径
O	C	Ca	Si	Fe		
wt%	ppm	ppm	ppm	ppm	m ² /g	μm
0.8	200	10	10	6	3.4	1.0

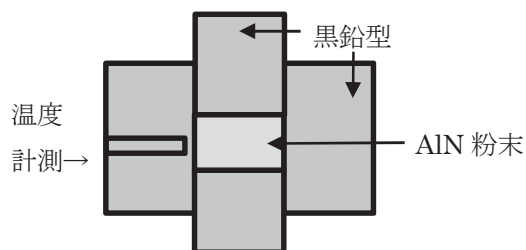


図 1 SPS 模式図

3 実験結果及び考察

図 2 に供試材料の SEM 画像を示す。平均粒径は 1.0 μm であるが、サブミクロンから 2 μm 程度までの粒度分布となっていた。この AlN 粉末に対して SPS を行った際の加圧軸方向の変位挙動を測定した結果を図 3 に示す。図 3 より 1200°C 付近から収縮が開始し、1550°C 付近で収縮が終了していた。ただし SPS での測定温度は他の焼結方法、例えば雰囲気炉を使用したものとは異なっていることに注意する必要がある。なお 1800°C 以上では黒鉛パンチの変形に伴う収縮が見られた。

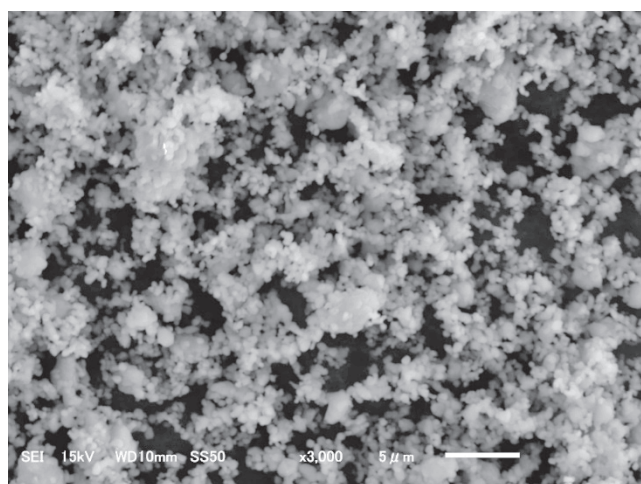


図 2 供試材料の SEM 観察結果

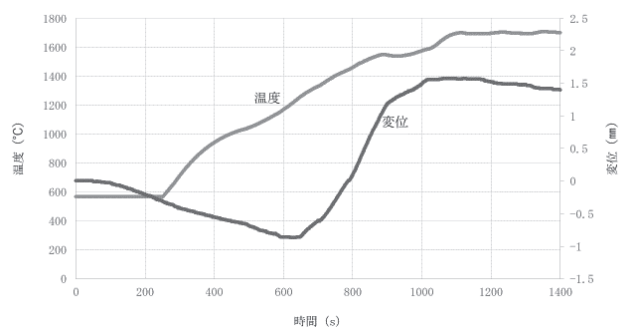
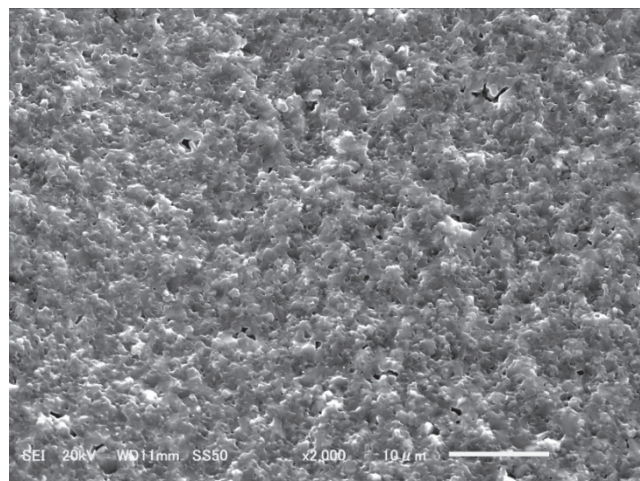
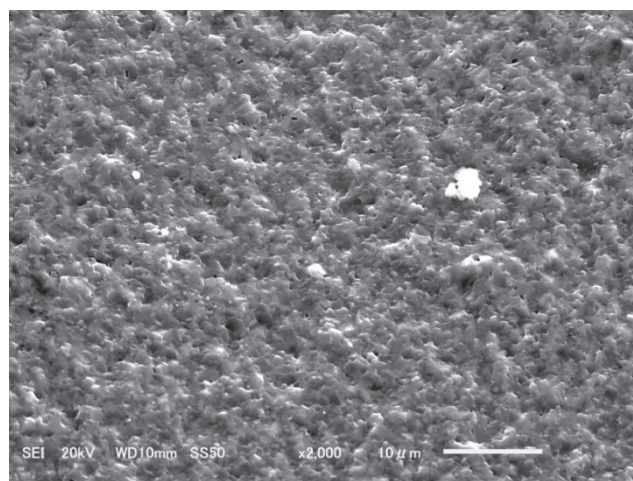


図 3 SPS における温度及び変位の履歴

図 4 に SPS 後の SEM による組織観察結果を示す。収縮途中の 1450°C ではボイドが観察されたが、図 3 で収縮の停止が確認された 1550°C では目立ったボイドは見られなかった。また、より高温の 1650°C、1750°C での処理では結晶粒の成長が確認できた。

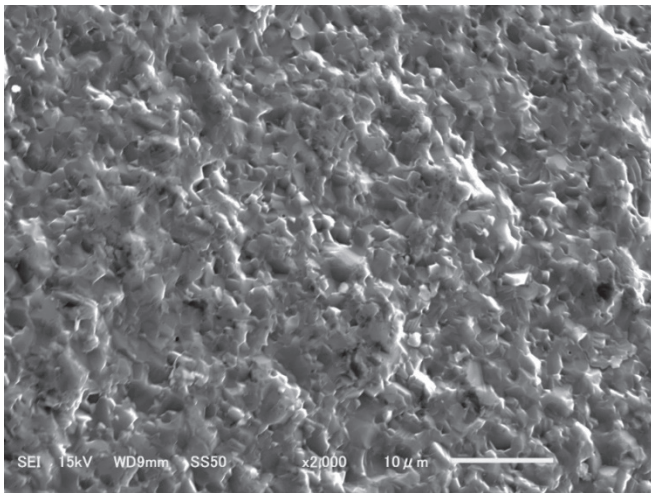


(a) 1450°C

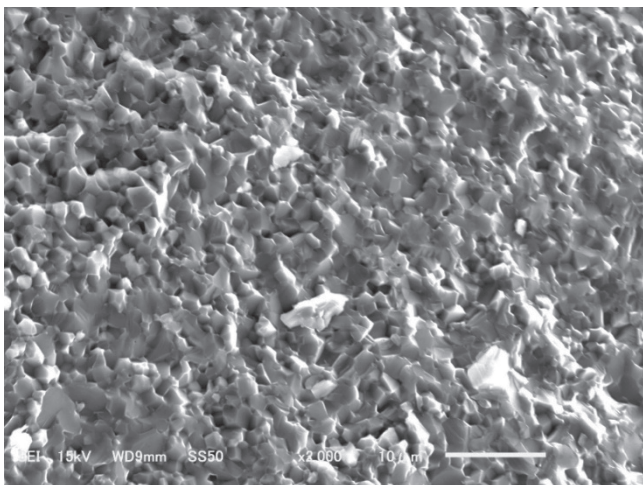


(b) 1550°C

図 4 SPS 後の組織観察結果



(c) 1650°C



(d) 1750°C

図 4 続き

図 5 に各処理温度におけるビッカース硬度測定結果を示す。これより収縮と同様に 1550°C 付近において硬度は飽和したが、マイクロポアに起因する割れが見られた。処理時間を長くすることにより緻密化を図ることも可能であるが、SPS では黒鉛型や離型材との接触が避けられず、炭素等の試料内への拡散が懸念されることから、続いて HIP を用いた緻密化について検討した。

図 6 に HIP 後の組織観察結果を示す。1500°C 処理によりほぼボイドのない焼結体を得られた。なお低温で SPS 処理を行ったサンプルについて HIP を行った場合、外周部に貫通孔として存在するボイドは除去することが出来なかったため、本研究では少なくとも 1550°C 以上での SPS 処理が必要である。また 1600°C、1700°C と高温で処理することにより結晶粒の成長が見られた。

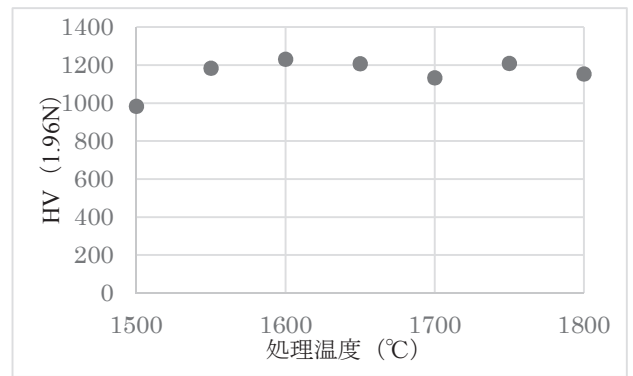
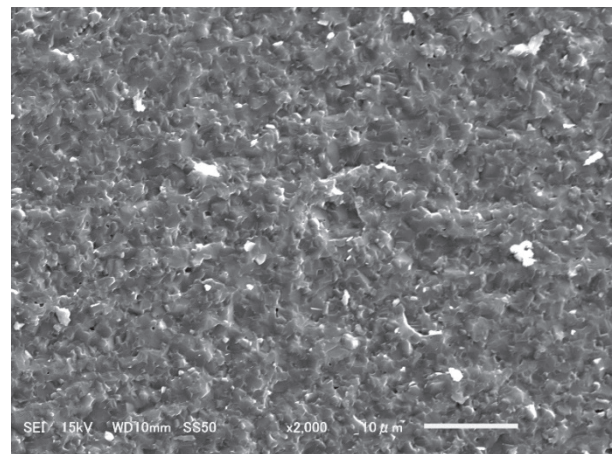
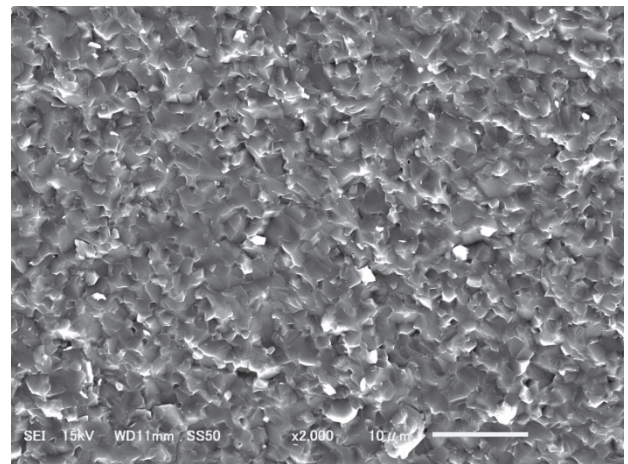


図 5 ビッカース硬度測定結果



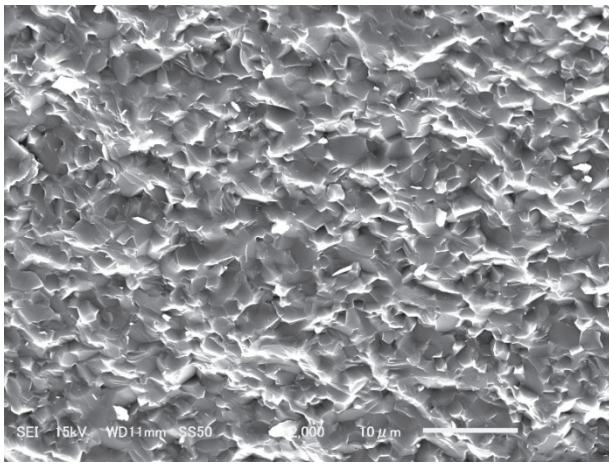
(a) 1500°C



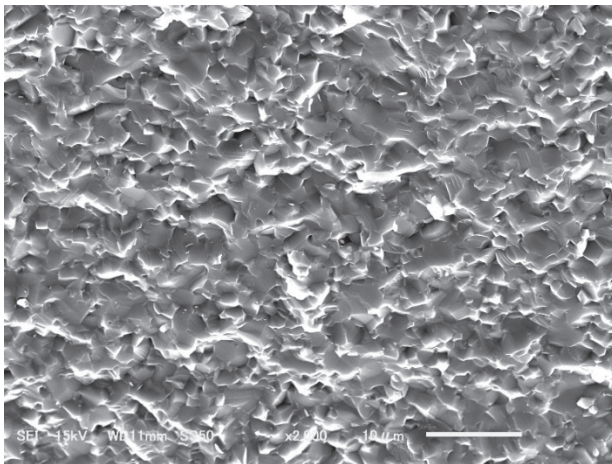
(b) 1600°C

図 6 HIP 後の SEM 観察結果

表 2 に HIP 処理後のビッカース硬度測定結果を示す。HIP 処理により硬さのバラツキを示す標準偏差が小さくなっており、緻密化の進行が確認できた。また平均値は処理温度の上昇によりやや小さくなった。一般に多結晶材料は結晶粒径が大きくなると硬度と相関関係のある降伏強度が小さくなることから、本研究においても高温での HIP 処理によって結晶粒



(c) 1700°C



(d) 1800°C

図6 続き

の成長が生じていると考えられる。

次に図7にHIP処理後の熱伝導率測定結果を示した。これよりHIP処理によって緻密化が進行し熱伝導率が改善していることがわかった。ただし、市販のAlN基板(150-200W/m・K)と比較すると半分程度の値となっていた。市販AlN作製にはY₂O₃など焼結助剤を添加することにより、AlN表面に存在するAl₂O₃を除去して高い熱伝導率を達成している。助剤を用いない焼結では緻密体の作製は可能であっても、高い熱伝導率を得るためには酸化物除去の微細組織制御が必要であると考えられる。

表2 HIP後のビッカース硬度測定結果

サンプル	平均値	標準偏差
As SPS	1198.6	23.4
HIP(1500)	1195.5	6.6
HIP(1600)	1191.5	6.5
HIP(1700)	1182.5	5.0
HIP(1800)	1171.5	4.5

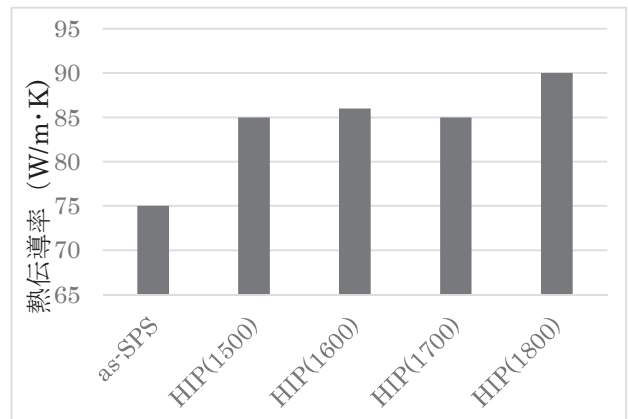


図7 HIP後の熱伝導率測定結果

4 まとめ

AlNの迅速焼結技術について検討し、以下の結果を得た。

- 1) SPSを用いることで1550°Cの低温で貫通孔のない焼結体が作製可能であった。
- 2) SPSで作製した焼結体をHIP処理することでボイドのない緻密体が作製可能であった。
- 3) 焼結助剤を用いないプロセスでは固溶酸素の排出が十分でないため、熱伝導率は低くなった。

参考文献

- 1) T. Matsubara, T. Shibutani, K. Uenishi and K.F.Kobayashi. "Fabrication of a thick surface layer of Al₃Ti on Ti substrate by reactive-pulsed electric current sintering". Intermetallics, vol.8(2000), 815-822.