

解 説

窒化アルミニウムセラミックスの 組織制御と熱伝導性

小林 亮太, 岡崎 裕也, 佐々木 信, 福士 恵美子

東京都市大学 工学部 エネルギー化学科

(受取日: 2019 年 4 月 30 日, 受理日: 2019 年 5 月 21 日)

Texture Control and Thermal Conductivity of Aluminum Nitride Ceramics

Ryota Kobayashi, Hiroya Okazaki, Makoto Sasaki, and Emiko Fukushima

Department of Chemistry and Energy Engineering, Tokyo City University

(Received Apr. 30, 2019; Accepted May 21, 2019)

Aluminum nitride (AlN) is one of typical non-oxide ceramic materials that have intrinsic high thermal conductivities and electrical insulation. Therefore, AlN ceramics have been applied to substrate materials for power devices. AlN is a sintering resistant ceramic due to its high covalence. High temperature and long sintering time with sintering aids are required to obtain dense AlN ceramics. Although sintering temperature of AlN ceramics can be lowered by using low temperature sintering additives and pressure assisted sintering, the low-temperature-sintered AlN ceramics do not show superior thermal conductivity due to the increase of grain boundary caused by the restrained grain growth. To solve these problems, controlling the shape and orientation of AlN grains seems to be useful, as are adjustment of sintering conditions and additives. In this review, we introduce the densities, microstructures, and thermal conductivities of texture controlled AlN ceramics by addition of coarse AlN particles or AlN whiskers. Although the addition of coarse AlN particles or AlN whiskers slightly decreases the relative densities of AlN ceramics, dense textures containing the coarse particles or whiskers are obtained. Samples containing AlN whiskers show an anisotropic thermal conductivity originated from the orientation of AlN whiskers in the samples.

Keywords: AlN, whiskers, coarse particles, Microstructures, grain orientation

1. はじめに

近年の IT・エレクトロニクス社会の発展に伴い、半導体デバイスを実装するための放熱基板材料の重要性が増している。特に、電鉄や電気自動車の制御用のパワーデバイスや、白色 LED 照明向けの需要が増加しているが、これらデバイスでは部品の小型・高出力化による発熱密度の増加が問題となっている。デバイスの発熱はそれ自身の性能低下や劣化を引き起こし、最悪の場合はシステム全体の故障につながるため、デバイス自体の高効率化による発熱の低減を進めるとともに、発生する熱を素早く逃がすことが求められる。ゆえに、半導体デバイスを実装するための基板材料には高い熱伝導性と優れた電気絶縁性を持つ材料が必要である。また、使用中にかかる機械的なストレスに耐えられるだけの強度や靱性、さらには化学的安定性などの信頼性も要求される。デバイスの使用量がさらに増加すると、性能や信頼性に加えて材料コストや製造コストの低減も重要な課題となる。

半導体デバイスの放熱基板材料としては、セラミックス焼結体やセラミックス/樹脂複合材料が利用されている。そ

れほど高い熱伝導率が要求されず、コスト低減が必要な民生品用途では、一般的な酸化物セラミックスであるアルミナ (Al_2O_3) や、セラミックス粒子と樹脂の複合材料が多く使用されているが、より高性能かつ信頼性が要求される産業用では窒化アルミニウム (AlN) や窒化ケイ素 (Si_3N_4) などの窒化物セラミックスが主に利用されている。

AlN セラミックスは金属アルミニウムに匹敵する高い熱伝導性 ($180 \sim 200 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) と、優れた電気絶縁性 (絶縁耐圧 $> 15 \text{ kV mm}^{-1}$)、良好な機械的強度を有しており、放熱基板材料として優れた特性を持つことから、パワーデバイスや LED 照明向けの基板としての利用が進んでいる。 Si_3N_4 は、AlN に比べて高熱伝導化が難しいが、機械的強度については AlN よりも優れており、AlN の競合材料となっている。

AlN は強固な化学結合を持つ難焼結性物質であり、一般的な常圧焼結を用いて単体で緻密化させるためには 2000°C 以上の超高温での焼結が必要である。通常、AlN セラミックスの作製では、サブミクロンサイズの AlN 粉末を原料として用い、酸化イットリウム (Y_2O_3) や酸化カルシウム (CaO) のように焼結中に液相を形成する酸化物を焼

結助剤として添加し、 N_2 雰囲気下 1800 °C 以上の高温で数時間以上の長時間の焼結を行うことで緻密なセラミックスが得られる。米屋ら¹⁾は、 Y_2O_3 や CaO に限らず、多くの希土類酸化物やアルカリ土類金属酸化物が AlN の焼結助剤として利用可能であることを報告している。また、 Y_2O_3 - CaO 系のような複合系の焼結助剤を利用することで、焼結温度を 1700 °C 程度まで低下させることが可能である。²⁾ 我々は、低温焼結を可能とする焼結助剤として Y_2O_3 - CaO - B 系を使用し、1650 °C-2 時間で緻密な AlN セラミックスを作製することに成功している。³⁾ Y_2O_3 をベースとする複合系助剤としては、他に Y_2O_3 - CaF_2 系、⁴⁾ Y_2O_3 - CaO - Li_2O 系、⁵⁾ Y_2O_3 - CaO - LaB_6 系⁶⁾ などが検討されており、いずれも 1650 °C 前後での焼結が可能である。また、ホットプレスのような加圧焼結プロセスを併用することで、焼結温度のさらなる低減が可能である。近年では、通電加圧焼結プロセスの一種である放電プラズマ焼結 (SPS, パルス通電焼結とも呼ぶ) と低温焼結助剤を併用し、1450~1600 °C 程度の焼結温度、数分程度の焼結時間でほぼ完全に緻密化した AlN セラミックスも作製されている。⁷⁻⁹⁾

上記のような AlN の低温・短時間焼結プロセスの開発は製造プロセスの省エネルギー化・省力化につながる点で重要である。しかし、低温・短時間焼結で緻密化させると AlN の重要な特性の一つである熱伝導率が低下するという問題がある。例えば、1650 °C-2 時間焼結した AlN 焼結体は熱伝導率が $100 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 前後に低下してしまう。⁸⁾ この問題について考えるためには、 AlN セラミックスの熱伝導性に与える要因について理解する必要がある。

本稿では、まず AlN セラミックスの熱伝導性に及ぼす要因について説明する。次に、 AlN セラミックスの作製プロセスにおける組織制御の導入と期待される効果について述べる。そのうえで、現在我々が行っている、粗大な AlN 粒子やアスペクト比 (長さ/径) の大きな針状単結晶である AlN ウィスカーを組織制御に活用した例について紹介する。

2. AlN セラミックスの熱伝導性に与える要因

AlN セラミックスの熱伝導性に与える要因として、セラミックス内の残存気孔、粒界および粒界相、 AlN 粒内の不純物固溶酸素の 3 つが知られている。**Fig.1** は AlN セラミックスの微構造を模式的に表したものである。

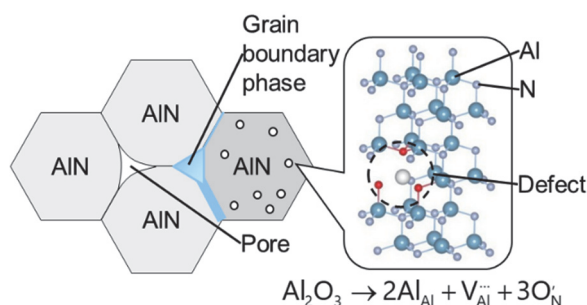


Fig.1 Schematic view of microstructure of AlN ceramics.

残存気孔はセラミックスの熱伝導率や機械的強度を低下させる原因としてよく知られている。気孔中に閉じ込められている空気の熱伝導率は固体に比べて非常に小さいため、気孔率が上がるとセラミックスの熱伝導率は低下する。気孔を含む試料の熱伝導率 λ_p は完全に緻密な場合の熱伝導率 λ と気孔率 P (%) を用い、以下のような単純な式(1)¹⁰⁾ で予測することが可能である (ただし、 P が 10% を超えるような場合は、予測値と実測値のずれが大きくなる)。

$$\lambda_p = \lambda_s(1 - P/100) \quad (1)$$

粒界や粒界相もまた、熱伝導率に影響をあたえるが、セラミックスの粒子同士が直接接合していれば、熱伝導率に与える影響は小さい。実際には、 AlN の粒界には薄い自然酸化層 (後述) が形成されており、焼結を促進するために添加される焼結助剤に由来する粒界相も存在している。こうした粒界相は、 AlN 粒子自体よりもずっと熱伝導率が低いため、2 つの粒子の界面に厚く粒界相が存在すると、熱伝導率を大きく低下させる。一方で、この粒界相が粒界の三重点に局在している場合は、熱伝導率に与える影響は小さくなる。

AlN セラミックスでは、上記 2 つの要因と同等以上に粒内の固溶酸素が熱伝導率に影響を及ぼす。原料となる AlN 粉末の表面には大気中の酸素と AlN が反応してきた、非常に薄い自然酸化層が形成され、それ以上の AlN の酸化を防いでいる。 AlN 粉末を成形して高温で焼成すると、緻密化が進むとともに、自然酸化層中の O が濃度勾配により粉末の内部へと拡散し、 AlN の結晶格子中の N を置換固溶していく。その際、電気的中性則により、 AlN の結晶格子中に Al の点欠陥が生じる。¹¹⁾ この点欠陥は AlN の結晶格子の格子振動 (フォノン) を散乱させるため、 AlN の粒内の熱伝導性を低下させる。 O の濃度がさらに高くなると、 AlN の結晶格子中に八面体配位を持つ AlO_6 ユニットが形成され、熱伝導性はさらに低下する。¹²⁾ **Fig.2** は、完全に緻密化しており粒界相もほとんど存在しない試料について、 AlN 粒内の固溶酸素濃度と熱抵抗率 (熱伝導率の逆数) の関係を示したものであり、³⁾ プロット作成には Slack,¹¹⁾ Harris¹²⁾ Kurokawa¹³⁾ のデータを使用している。ある固溶酸素濃度を境に熱抵抗率が不連続にジャンプしているが、この濃度付近で AlN 格子中の欠陥のタイプが点欠陥から AlO_6 ユニットに変化していると考えられている。

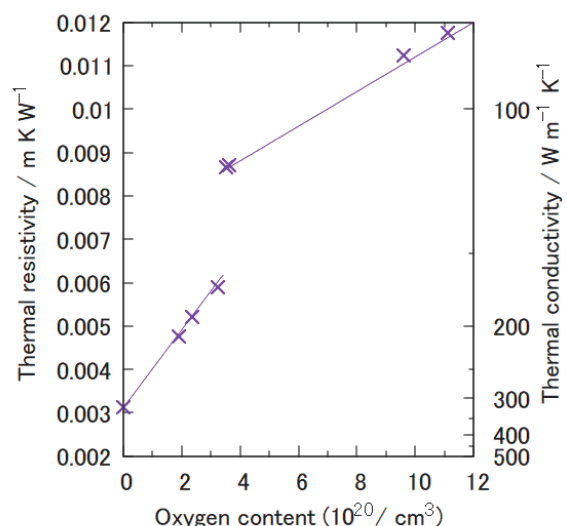


Fig.2 Relation between oxygen content in AlN grains and thermal resistivity of dense AlN ceramics without grain boundary phases.

3. AlN セラミックスの組織制御

AlN の焼結においても他の多くのセラミックスと同様、原料粉末の粒成長を伴いながら緻密化が進んでいく。粒成長の度合いは焼結温度によって大きく変化し、低温・短時間焼結を行った場合はあまり粒成長が起こらず粒径が小さ

くなる。粒径が小さいと単位長さあたりの粒界の数が増えるため、熱伝導率は低下する。また、AlN の場合は焼結助剤と粒内の固溶酸素が反応して低融点の液相を形成し、緻密化を促進させるとともに、粒内の固溶酸素濃度を下げる「トラップ効果」^{14,15)}により粒内の熱伝導性が向上するが、低温・短時間焼結ではトラップ効果が起こりにくく、粒内の熱伝導率の低下も起こってしまう。

高温・長時間焼結では粒成長が促進されて粒径が大きくなり、粒内の固溶酸素の除去も進むため、熱伝導率は向上する。1900℃で数十時間焼結を行った場合、 $250 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (単結晶の 90 %程度) の熱伝導率を持つ AlN セラミックスも得られる。¹⁶⁾ しかし、高温・長時間焼結はエネルギーコストの増加につながる。さらに、過度な粒成長が起こると、セラミックス内の気孔や傷などのサイズも同時に大きくなり、機械的強度の低下も引き起こす。すなわち、AlN セラミックスの作製プロセスにおいて低温焼結、高熱伝導化、高強度化を並立させることは困難である。成形および焼結プロセスの最適化や、低融点で溶解力が強く固溶酸素を強力に除去できる助剤の探索などが解決策として考えられるが、上記のような検討のみでは限界があると考えられる。

上記の問題を解決するため、我々は新たに AlN セラミックスの作製において、粒子のサイズや形状を制御する組織制御プロセスを導入することを考えた。1 つ目は、粗大だが安価な AlN 粒子と焼結性の良い AlN 微粉末を混合して利用することで、緻密化や熱伝導性はなるべく犠牲にせず原料コストを低下させるプロセスである。2 つ目は、針状でアスペクト比が大きな単結晶である AlN ウィスカーを高熱伝導核として焼結体中に添加することで、熱伝導性の制御・向上を図るプロセスである。このプロセスでは、添加した AlN ウィスカーが核となって、焼結体中の粒子全体の柱状化を促すことで、強度や破壊靱性などの機械的特性が向上することも期待している。競合材料である Si_3N_4 セラミックスにおいては、粒子の柱状化による機械的特性や熱伝導性の向上が見られているが、¹⁷⁻¹⁹⁾ AlN セラミックスでは上記のような取り組みはほとんどなされていない。著者らは、試験的に AlN ウィスカーを含む AlN セラミックスを SPS で作製しており、微構造や熱伝導性に関する予備的な結果を得ている。²⁰⁾

4. 粗大な AlN 粒子を含む AlN セラミックスの焼結

AlN セラミックスの原料となる AlN 粉末を合成する方法として、金属 Al を高温で直接窒素と反応させる直接窒化法、²¹⁾ Al_2O_3 と炭素の混合物を窒素雰囲気下で熱処理する還元窒化法²²⁾がよく知られている。直接窒化法はプロセスが単純であり、安価な AlN 粉末が得られる。しかし、Al の直接窒化は大きな発熱を伴う反応であり、合成される AlN の粒子サイズは不揃いで粗大化しやすい。還元窒化法は吸熱反応であり、熱処理温度や時間の制御による反応制御が容易であり、原料の Al_2O_3 のサイズや形態を反映した微細な AlN 粒子が得られるため、AlN セラミックスの原料粉末として適する。

粗大な AlN 粒子は焼結性には乏しいが、緻密に焼結することができれば単位長さあたりの粒界の数を減らすことができる。また、粗大な AlN の方が比表面積は小さいため、表面の酸化層 (Al_2O_3) が少なく、AlN 粒子自体の熱伝導率は高くなることが期待される。しかし、焼結性は微細粉末に比べ悪く、成形時および焼結時に粒子間に空隙ができることによって相対密度が低下してしまい、機械的強度や熱伝導性を低下させる恐れがある。

ここでは、一つのアイデアとして、粗大な AlN 粒子と焼結性の良い AlN 微粉末を混合して利用することを考えた。

Fig.3 のように粗大粒子の周りを微粉末と焼結助剤粉末が囲うようにデザインした成形体を作製し、これを焼結することで粗大粒子同士を隙間なく接合させることができると考えられる。Fig.3 のような組織を持つ AlN セラミックスを作製するためには、粗大粒子と微粉末の混合プロセスについて検討する必要がある。微粉末は凝集性が高いため、粗大粒子との混合時に均一に混ざりにくく、成形時に微粉末が部分的に凝集しやすい。微粉末が凝集したまま焼結を行うと、凝集部分が先に焼結・粒成長してしまい、結局のところ粗大粒子同士をうまく接合させることができず、焼結体の中に多数の空隙が形成されてしまう。

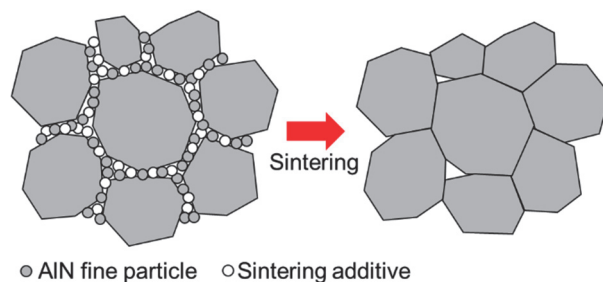


Fig.3 Texture controlling of AlN ceramics by using coarse AlN particles and fine particles.

我々は、セラミックス成形体を作製する際に用いられる結合剤 (バインダー) を粗大粉末の方にのみ添加して微粉末と混合すれば粗大粉末の周りに微粉末を付着させた状態とすることができると考えた。以下に、実施例と得られた試料の微構造や特性を紹介する。

直接窒化法で製造された市販の AlN 粗大粉末 (平均粒径 $7 \mu\text{m}$) と還元窒化法で製造された市販の AlN 微細粉末 (平均粒径 $0.8 \mu\text{m}$) の粉末に焼結助剤として内掛けで 3 mass% の Y_2O_3 、1 mass% の CaO (実際には CaCO_3 の形で添加)、0.08 mass% の B をそれぞれ添加し、ボールミル混合した。その後、シクロヘキサンに溶かしたアクリルバインダーを粗大粉末側の方にのみ添加し、乾燥させた。このバインダーを添加した粗大粉末と微細粉末を粗大粉末の割合が 20 vol%, 50 vol%, 75 vol% の割合になるようにそれぞれ秤量し、約 15 min アルミナ乳鉢を用いて混合した。混合後、金型で一軸加圧成形を行い、成形体を作製した。この成形体をカーボンにつばに AlN 粗大粉末と共に詰め、炭素繊維製の断熱材になるつばを入れて 1800°C -2 時間、1 atm の窒素雰囲気下で焼結を行った。

Table 1 に上記のようなプロセスで作製した各試料のかさ密度 ρ 、相対密度 ρ_{rel} 、室温における熱伝導率 λ をそれぞれ示す。熱伝導率は $\phi 10 \text{ mm} \times$ 厚さ 2 mm のペレット状試料を用い、レーザーフラッシュ法により測定した。なお、試料名の 20C は粗大粒子の添加量が 20 vol%であることを示している。

Table 1 Density ρ , relative density ρ_{rel} , and thermal conductivity λ of AlN ceramics containing coarse AlN particles.

Sample	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$\rho_{\text{rel}} / \%$	$\lambda / \text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
20C	3.09	93.9	38.9
50C	3.21	97.6	77.3
75C	3.16	96.0	66.4

いずれの試料も相対密度は93%以上に達していたが、粗大粒子の添加を行わずに作製した試料の場合、同様の焼結条件では99%以上に到達することから、粗大粉末の添加が緻密化を阻害していることが分かる。しかし、粗大粉末の添加量が多い50C試料や75C試料の相対密度は、20C試料よりもむしろ高くなっていた。この理由は不明であるが、粗大粉末の含有率が高くなると凝集しやすい微粉末が単一の微細な粒子として分散し、粗大粉末の隙間にうまく充填された可能性が考えられる。また、熱伝導率についても、一般的なAlNセラミックス($100 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 以上)よりも低くなるが、50C試料の方が20C試料よりも高くなっていた。粗大粒子の添加により、緻密化が阻害されて焼結体内に空隙が生じることにより、熱伝導率が低下していると考えられる一方、粗大粒子の添加量が多い場合でも粗大粒子同士がうまく接合できていれば粒界での熱伝導性の低下は抑制されると考えられる。

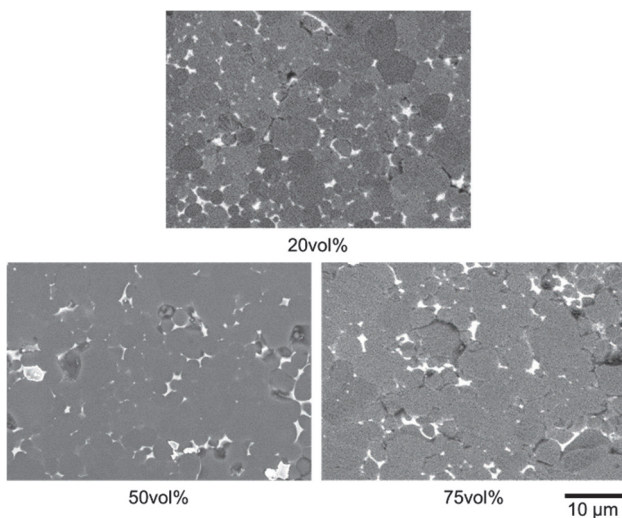


Fig.4 SEM images of AlN ceramics containing coarse AlN particles.

Fig.4は作製した試料表面を鏡面研磨し、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察したものである。SEM画像中の白色部は試料に加えた焼結助剤に由来する粒界相である。粗大粉末の添加量が20 vol%の試料では、約3~5 μm 程度の粒子(微粉末が粒成長したもの)が凝集して焼結している箇所を確認できる。それに対し、粗大粉末50 vol%試料では微粉末が固まっている箇所は少なく、微粉末は粗大粉末に取り込まれ粗大粉末間をつなげるように焼結している。しかし、いずれの試料でも、粗大粒子付近にはしばしば空隙が見られており、これら空隙が熱伝導率を低下させる要因となっていると考えられる。今後は、混合や成形プロセスの最適化を進めることで、相対密度や熱伝導率の向上を図るとともに、焼結温度を下げた場合にも同様の組織が得られるかについても検討を行う必要がある。

5. AlN ウィスカー添加による組織制御

AlN ウィスカーはアスペクト比が大きな針状結晶であり、それ自身は欠陥の少ない単結晶であることから、優れた機械的強度や熱伝導性を示すと考えられる。AlN ウィスカーがうまく分散し、互いに絡み合った組織を持つ緻密なAlNセラミックスが作製できれば、強度や熱伝導性の向上が見込める。また、AlNセラミックス中でのAlNウィスカーの配向を制御することで、特定の方向に特性を強く発現させ

ることができると考えられる。AlN ウィスカーの配向は、後述のように加圧成形プロセスの際にもしばしば出現するが、押出成形やシート成形のような強いせん断力を掛ける成形プロセスを活用すれば意図的に起こすことも可能である。以下に、AlN ウィスカー添加によるAlNセラミックスの組織制御の実施例について紹介する。

AlNのウィスカーの合成は、Alの融液を高温で常圧の窒素ガスと反応させる方法²³⁾により行った。市販のAl粉末を反応焼結窒化ケイ素のつぼに充填し、発熱体となるカーボン製のパイプの中央にセットした。このセットを炭素繊維製の断熱材の中に入れ、1 atmのAr雰囲気下、1450 $^{\circ}\text{C}$ -30 min熱処理を行うことでAlを溶融させた。1450 $^{\circ}\text{C}$ キープ中に N_2 ガスを炉内に導入して、 N_2 雰囲気に切り替え作業を行い、キープ終了後に1700 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温、2 h熱処理を行うことでAlと N_2 を反応させた。得られたウィスカーの外観写真およびSEM画像をFig.5に示す。ウィスカーの径は数 μm から数10 μm であり、アスペクト比は最大で100を超えるものが見られた。

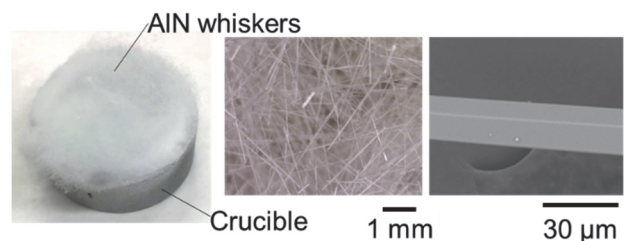


Fig.5 Photograph and SEM image of AlN whiskers.

焼結体の作製は粗大粒子を添加する場合と同様の方法で行った。還元窒化法で製造された市販のAlN微細粉末(平均粒径0.8 μm)の粉末に焼結助剤として内掛けで3 mass%の Y_2O_3 、1 mass%のCaO(実際には CaCO_3 の形で添加)、0.08 mass%のBをそれぞれ添加し、ボールミル混合した。ここに、合成したAlNウィスカーをAlN微粉末の量に対して内掛けで5 vol%になるように添加し、アルミナ乳鉢でウィスカーを破碎しないように注意しながら約15分混合した。その後、結合剤としてアクリルバインダーを添加し、金型で一軸加圧成形を行うことで成形体を作製した。なお、添加したAlNウィスカーは成形の際、加圧方向に対して垂直な方向に倒れて平面配向し、焼結体の熱伝導性に異方性を出現させる可能性が考えられるため、通常の成形体よりも厚い成形体を作り、これを縦に切断加工して作った成形体も用意した。これらの成形体をカーボンのつぼに入れて1650 $^{\circ}\text{C}$ -2 h、1 atmの窒素雰囲気下で焼結を行うことで試料を作製した。比較のため、AlNウィスカーを添加しない試料も作製した。

Table 2に作製した試料の各試料のかさ密度 ρ 、相対密度 ρ_{rel} 、室温における熱伝導率 λ を測定した結果をそれぞれ示す。試料名の0Wはウィスカーを含まない試料、5Wはウィスカーを5 vol%含む試料であり、⊥は通常の成形体、||は縦に切断加工して作った成形体から作製した試料を表している。熱伝導率は0Wおよび5W⊥では $\phi 10 \text{ mm} \times$ 厚さ2 mmのペレット状試料、5W||では7 mm角 $\times$ 厚さ2 mmの矩形状試料を用い、レーザーフラッシュ法により測定した。

いずれの試料も相対密度は97%以上とほぼ緻密化しているが、ウィスカーを含む試料では相対密度がやや低下している。今回添加したウィスカーは特に分級等を行っていないため、径が数10 μm と粗大なものが混じっており、粗

Table 2 Density ρ , relative density ρ_{rel} , and thermal conductivity λ of AlN ceramics containing AlN whiskers.

Sample	ρ / g cm ⁻³	ρ_{rel} / %	λ / W m ⁻¹ K ⁻¹
0W	3.27	99.4	102.9
5W $\perp$	3.19	97.0	67.0
5W $\parallel$	3.21	97.6	97.7

大粒子を添加した場合と同様に緻密化に影響したと考えられる。一方、5W $\perp$ 試料と5W $\parallel$ 試料の熱伝導率を比較すると、熱の流れに対してウィスカーの配向方向が垂直になっている5W $\perp$ 試料よりも、熱の流れる方向と平行に近いウィスカーが含まれる5W $\parallel$ 試料の方が明らかに高い熱伝導率を示した。この結果は、異方的な形状を有するウィスカーが焼結体中で熱伝導パスとして十分に機能していることを示している。しかし、5W $\parallel$ 試料でもウィスカーを添加していない0W試料よりやや低い値に留まっていた。この原因としては、ウィスカーを添加することによって、焼結体中に空隙が増加して熱の伝達が阻害されたことが考えられる。また、5W $\parallel$ 試料でも熱の流れの方向に対して垂直に近い配向をしているウィスカーは熱伝導パスとしての効果が小さいため、思ったほど熱伝導率が上がっていないと考えられる。さらに、ウィスカーの合成時に固溶酸素や結晶面のずれである転位などの格子欠陥が導入された場合、ウィスカー自体の熱伝導性が低下する可能性も考えられる。

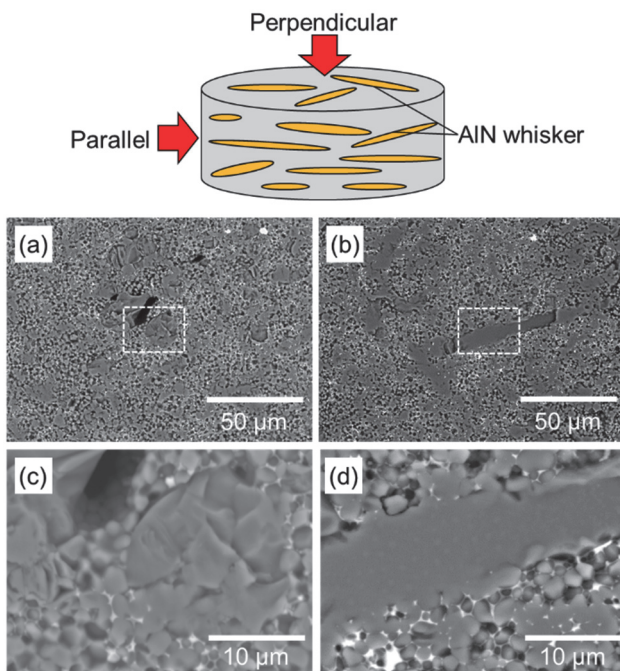
**Fig.6** SEM images of AlN ceramics containing AlN whiskers: (a)(c) 5W $\parallel$ sample (parallel), (b)(d) 5W $\perp$ sample (perpendicular).

Fig.6 は5W $\perp$ 試料と5W $\parallel$ 試料の表面を鏡面研磨し、SEMを用いて観察したものである。5W $\perp$ 試料では添加されたウィスカーが柱状粒子の形で見えているのに対し、5W $\parallel$ 試料では粒径の大きな粒子の形でウィスカーの断面が見えており、この結果からも上の模式図のようにウィスカーが平面配向していることが確認される。また、下の高倍率のSEM

画像を見ると、AlN ウィスカーが周囲の AlN 微粉末と接合し、一部を取り込みながら成長を始めている様子も観察できる。今回の焼結条件(1650℃-2時間)では粒成長の程度が小さく、ウィスカーの周囲にも空隙が観察されているが、より高温または長時間の焼結を行うことで AlN ウィスカーを核とした組織全体の柱状化や相対密度の向上が促進され、熱伝導率のさらなる向上が見込めると考えられる。

6. まとめ

本稿では、AlN セラミックスの特性の制御向上のための新しい試みとして、AlN セラミックスの作製における組織制御の導入について述べた。粗大な AlN 粒子や AlN ウィスカーを原料粉末に添加して焼結を行い、得られた試料の密度や熱伝導率の評価、微構造の観察を実施した。添加された粗大な AlN 粒子や AlN ウィスカーは原料となる AlN 微粉末を取り込みながら焼結していた。熱伝導率については現時点で向上が見られていないが、AlN ウィスカーを添加した場合はウィスカーの配向に従って熱伝導率の異方性が出現することを確認しており、今後プロセスのさらなる改善を行うことで特性のさらなる制御向上が可能であることが示唆された。

謝 辞

熱伝導率の測定では、横浜国立大学の多々見純一教授、神奈川県立産業技術総合研究所の高橋拓実博士のご協力を頂きました。この場をお借りして深く感謝いたします。試料の微構造観察では、東京都市大学ナノテクノロジー研究センターに設置されている SEM を利用しました。本研究の一部は、科学研究費補助金若手研究 (B) (課題番号 15K21421) の補助の下で行われました。

文 献

- 1) K. Komeya and A. Tsuge, *Yogyokyoikaishi* **89**, 615-620 (1981).
- 2) T. B. Troczynski and P. S. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 1488-1491 (1989).
- 3) R. Kobayashi, Y. Moriya, M. Imamura, K. Oosawa, and K. Oh-ishi, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **119**, 291-294 (2011).
- 4) L. Qiao, H. Zhou, H. Xue, and S. Wang, *J. Eur. Ceram. Soc.* **23**, 61-67 (2003).
- 5) K. Watari, M. C. Valecillos, M. E. Brito, M. Toriyama, and S. Kanzaki, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 3103-3108 (1996).
- 6) K. Oh-ishi, A. Kumagai, H. Takeda, H. Iinuma, and Y. Takahashi, *J. Inst. Sci. Eng. Chuo Univ.* **8**, 49-57 (2003).
- 7) K. A. Khor, L. G. Yu, and Y. Murakoshi, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 1057-1065 (2005).
- 8) R. Kobayashi, K. Oh-ishi, R. Tu, and T. Goto, *Ceram. Int.* **41**, 1897-1901 (2015).
- 9) R. Kobayashi, Y. Fukutomi, and T. Takagi, *Adv. Powder Technol.* **27**, 860-863 (2016).
- 10) W. D. Kingery and M. C. McQuarrie, *J. Am. Ceram. Soc.* **37**, 67-72 (1954).
- 11) G. A. Slack, R. A. Tanzilli, R. O. Pohl, and J. W. Vandersande, *J. Phys. Chem. Solids* **48**, 641-647 (1987).
- 12) J. H. Harris, R. A. Youngman, and R. G. Teller, *J. Mater. Res.* **5**, 1763-1773 (1990).
- 13) Y. Kurokawa, K. Utsumi, and H. Takamizawa, *J. Am. Ceram. Soc.* **71**, 588-594 (1988).
- 14) K. Shinozaki and A. Tsuge, *Ceram. Jpn.* **21**, 1130-1135 (1986).
- 15) A. V. Virkar, T. B. Jackson, and R. A. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 2031-2042 (1989).

- 16) M. Okamoto, H. Arakawa, M. Oohashi, and S. Ogihara, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **97**, 1478-1485 (1989).
- 17) N. Hirotsaki, M. Ando, Y. Okamoto, F. Munakata, Y. Akimune, K. Hirao, K. Watari, M. E. Brito, M. Toriyama, and S. Kanzaki, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **104**, 1171-1173 (1996).
- 18) H. M. Lee, J. Tatami, and D. K. Kim, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **124**, 800-807 (2016).
- 19) Y. Zhou, H. Hyuga, D. Kusano, Y. Yoshizawa, and K. Hirao, *Adv. Mater.* **23**, 4563-4567 (2011).
- 20) 小林亮太, 高木豪之, 福富友貴, 岩本尚土, 野口陽平, 粉体工学会誌 **53**, 820-823 (2016).
- 21) S. Matsuo, N. Hotta, and Y. Nishiwaki, *Yogyokyokaishi* **83**, 490-96 (1975).
- 22) M. Kuramoto, H. Taniguchi, and I. Aso, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **68**, 883-87 (1989).
- 23) R. Kobayashi, Y. Fukutomi, and T. Takagi, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **124**, 1161-1163 (2016).



小林 亮太
Ryota Kobayashi
E-mail: rkobaya@tcu.ac.jp



岡崎 裕也
Hiroya Okazaki



佐々木 信
Makoto Sasaki



福士 恵美子
Emiko Fukushi