

照明を代替する発光ダイオード用 AlN 放熱基板のミリ波焼結

研究代表者 岡山大学大学院自然科学研究科 教授 岸本昭

共同研究者 岡山大学大学院自然科学研究科 准教授 林秀考

共同研究者 岡山大学大学院自然科学研究科 助教 和久公則

1 緒言

近年、半導体素子の超高集積化したデバイスでは素子の発熱量が膨大となり熱応力などから、高効率な放熱対策部品が必要となっている。この熱的問題を解決するためにヒートシンクとして放熱性に優れた基板やパッケージの開発が必要である。ヒートシンク材には、高熱伝導、低コスト、さらに強度、絶縁耐圧が高いものが求められる。

窒化アルミニウムは高熱伝導性、高絶縁性であり、またアルミナの強度を上回る機械的性質をもつことから、従来のアルミナが使われていた分野において高機能代替品と目されており^{1,2)}、エレクトロニクス産業への応用に期待が高まっている。特に、窒化アルミニウムは優れた熱伝導率に加えシリコンの値に近い熱膨張係数などの特徴を持つことから、集積度の高い半導体材料のヒートシンク材として期待されている^{3,4)}。

AlN は難焼結性であるため希土類酸化物⁵⁻¹⁸⁾やアルカリ土類酸化物^{5,7,13,17,18)}、フッ化物^{6,13,18-20)}などが焼結助剤として検討されている。しかし、これらを加えても、常圧焼結では 1900°C、HIP や HotPress でも 1750°C 必要である。スパークプラズマ焼結法 (SPS) を用いると 1600°C まで焼結温度を下げられるが、熱伝導率が著しく小さくなるという問題がある²¹⁻²⁴⁾。

現状の放熱基板用の材料は、ホットプレスを用い還元雰囲気中 1750°C、10 時間かけて焼結することにより 200W/mK の熱伝導率のものが作製されている。この様な高温かつ長時間の処理は生産性の点で問題である。また、加圧を援用した作製法の場合、複雑形状の部材を得るためには後加工が必要でこれも生産性を低下させる。

加圧せずに低温焼成する方法としてマイクロ波 (ミリ波) 加熱が検討されている²⁵⁻²⁹⁾。家庭用電子レンジに用いられる 2.45GHz のセンチ波では吸収加熱できるセラミックスに限られるが、周波数が 10 倍以上のミリ波領域では、多くのセラミックスが吸収端を持つようになる^{30,31)}。

すでに、巻野らは 28GHz ミリ波照射により、1600°C 20 分で理論密度の 97% 以上に緻密化させることに成功している³²⁾。さらに、焼結助剤、焼結雰囲気を調整することにより、1700°C 2h の焼成で、200W/mK 以上の熱伝導率を示す AlN 基セラミックス基板を作製することに成功している³³⁾。

しかし、ジャイロトロン管を用いた 28GHz ミリ波発振機は高価かつ大がかりとなる。同じジャイロトロン発振機でも周波数を下げた 24GHz ミリ波では装置もコンパクトかつ安価である。また将来的にはより安価なクライストロン管の利用も可能とされている。

そこで本研究では、24GHz ミリ波照射により、添加物量を変化させ AlN を焼結させたところ、通常の電気炉焼結より 200°C 低い温度で、完全緻密化し、28GHz 照射と同等の結果が得られ

た。コンパクトミリ波照射装置における測温の問題点と共に報告する。

2 試料及び実験方法

出発原料に AlN 粉末(東洋アルミニウム株式会社, JC, 中心粒径 0.8 μm)と焼結助剤に Y_2O_3 粉末(信越化学工業株式会社, UU-HP グレード, 中心粒径 0.25 μm)を使用した。全重量の 3wt.%, 5wt.%, 10wt.%となるようにポリエチレン容器にそれぞれ量りとり, ジルコニアボールを攪拌媒体, エタノールを溶媒として加えた。遊星型ボールミルで湿式混合を行い, 乾燥後に得られた粉末をアルミナ乳鉢で混合, 粉碎した。

調製した混合粉末を電子天秤で 3.0g はかりとり 20 ϕ の成形器に入れて 55MPa で一軸加圧した後, シリコンオイル中で 170MPa, 1 分間 CIP 成形をした。得られた成形体の密度はいずれも約 60%であった。

ミリ波焼結では自己発熱する試料の放熱を抑える断熱構成が重要である。断熱材としてアルミナファイバーボード(電気化学工業株式会社, デンカアルセン BD-1700LNH)を使用した。50 ϕ に切り出したアルミナファイバーボードを3枚の用意し, 1枚の中心に試料が入る大きさの穴をあけ, 上下にアルミナファイバーボードで挟むようにして Fig.1 のような断熱構成とした。作製した試料を穴の中に4枚重ねて試料が W/Re 熱電対に接触するようにし, 断熱層と試料との隙間には BN 粉末(水島合金鉄)を充填した。

ミリ波焼結は MSP 社製 24GHz ジャイロトロン管のミリ波発生装置を使用した。真空引きをした後にチャンバーの中を窒素雰囲気とした。昇温速度は 10°C/min に固定し, 昇温後 30 分間保持をした。保持終了後出力を停止して, 自然冷却をして十分温度が下がった後に窒素を排出して試料を取り出した。

焼結した試料の表面を 400 番の耐水研磨紙で研磨して周りの BN を落とした後, 試料の質量を電子天秤で測定し, マイクロメーター(株式会社ミットヨ)で厚さと直径を 5 回ずつ測定して平均値を求めた。試料の平均厚さと直径から体積を計算し, 嵩密度を求め, 相対密度を計算した。嵩密度から緻密化していると判断できたものについてはアルキメデス法を使い見掛け密度を測定した。

焼結した試料の相の同定に X 線回折装置(Rigaku, Multiflex)を用いた。測定には CuK α 線を用いて電圧値を 40kV, 電流値を 20mA でそれぞれ 20° から 80° までスキャン速度 2° /min で X 線回折測定を行った。また, 走査型電子顕微鏡により微細構造を観察した。

最後に, 一部の試料についてレーザーフラッシュ法(アルバック理工, TC-7000 および, NetschLFA-475)を用いて熱伝導率測定を行った。熱伝導率は, 熱拡散率と比熱, 密度の関係式 $\lambda = a \cdot C_p \cdot \rho$ より求めた。

3 実験結果および考察

ミリ波焼結では試料自体が発熱する自己加熱であるため, 測温にあたっては熱電対を試料に出来るだけ近接させることが重要となる。さらに熱電対が試料表面に接触していたとしても, 他端が開放されている場合には試料の実際の温度を反映していないと考えられる。そこで, 予

備実験として、5wt%添加試料を用い、熱電対位置をいくつか変更して試料温度をより正確に表す試料配置を模索した。

Fig.1に示す通り、圧密体を4個重ね合わせ、その周囲、上下をアルミナファイバーボードで断熱した。Mo シースで覆ったW/Re熱電対を試料に接触させ温度をモニタリングした。表面接触位置としては(a)試料端、(b)試料中央、および、試料中の温度を再現するため、下から2番目の試料中にシースごと熱電対を挿入し、上下試料それぞれの中央付近に熱電対の先端が位置するように、配置したものを(c)試料中、とした。それぞれの方法で焼成温度を変化させ、焼結挙動を調べた。

焼成温度を変化させ、5wt% Y_2O_3 添加試料が相対密度 98%を越えるのは、(a)1400°C、(b)1550°C、(c)1700°C、であった。得られた結晶相、表面形態から、(a)1400°C、(b)1550°C、(c)1700°C、の処理により得られた試料は同じ自己加熱条件と考えられた。つまり、最も試料温度に近いのは(c)であり、(a)の配置を用いると実際の温度よりも 300°C近く低い焼成温度と誤認するおそれがある。以降は(c)の方法で測温を行った。

Fig.2 に以上の配置で測温しつつ、 Y_2O_3 を 3, 5, 10wt%添加した AlN を焼成した際の緻密化曲線を示す。通常の電気炉で 5wt% Y_2O_3 添加 AlN を焼成した際の既報値¹³⁾、および、28GHz ミリ波照射による焼結実験の結果³²⁾を同じ図に示す。5 および 10wt%添加では、1700°C処理で、理論密度の 97%以上に緻密化することがわかる。3wt%添加では、やや緻密化に高温を要し、1750°C必要であることがわかる。同様の緻密化に通常の電気炉焼結では、緻密化に 1900°C以上を要していたが、24GHz ミリ波焼結では、緻密化温度が 200°C以上低いことがわかる。この焼結温度の低減は 28GHz ミリ波照射の結果とほぼ同等である。これによりコンパクトな 24GHz ミリ波照射装置を用いても既報の 28GHz 照射と同様に低温で緻密化することがわかった。

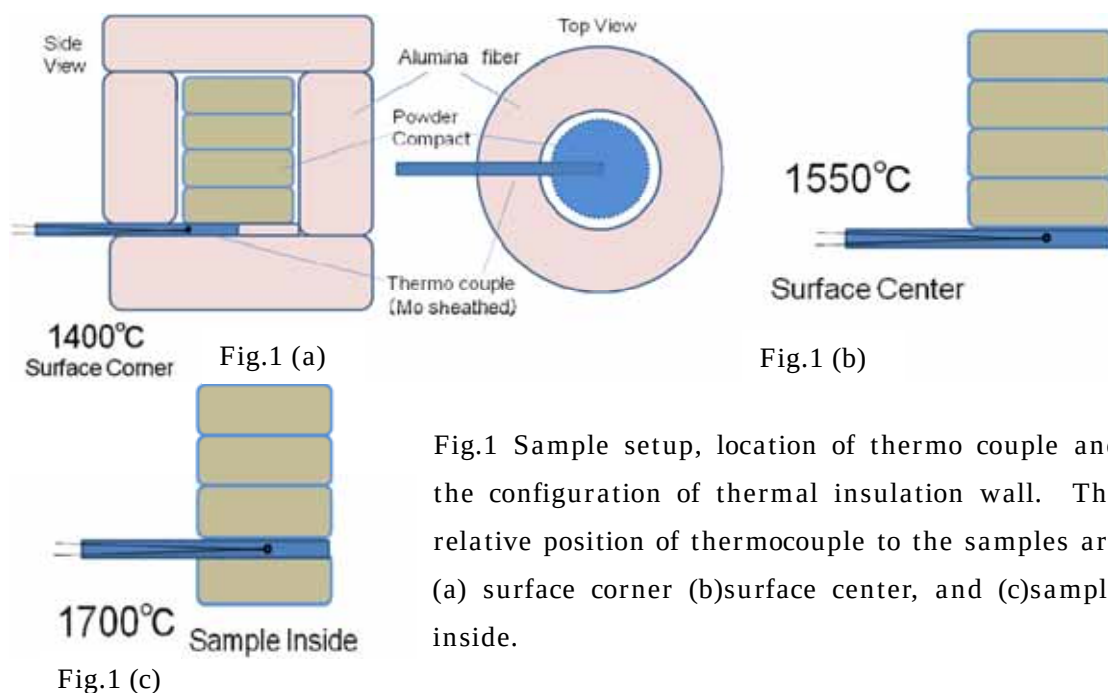


Fig.1 Sample setup, location of thermo couple and the configuration of thermal insulation wall. The relative position of thermocouple to the samples are (a) surface corner (b) surface center, and (c) sample inside.

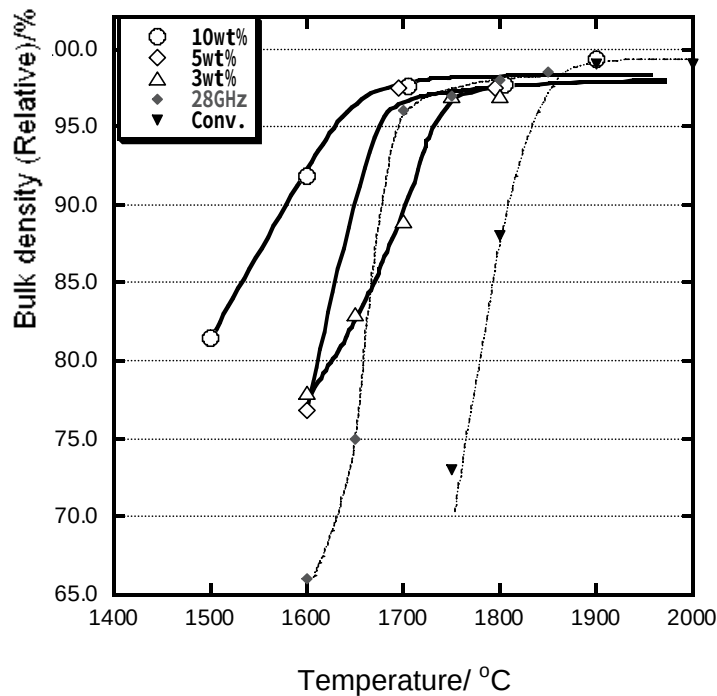


Fig.2 Heating temperature dependence of relative bulk density for variously Y_2O_3 added AlN ceramics.

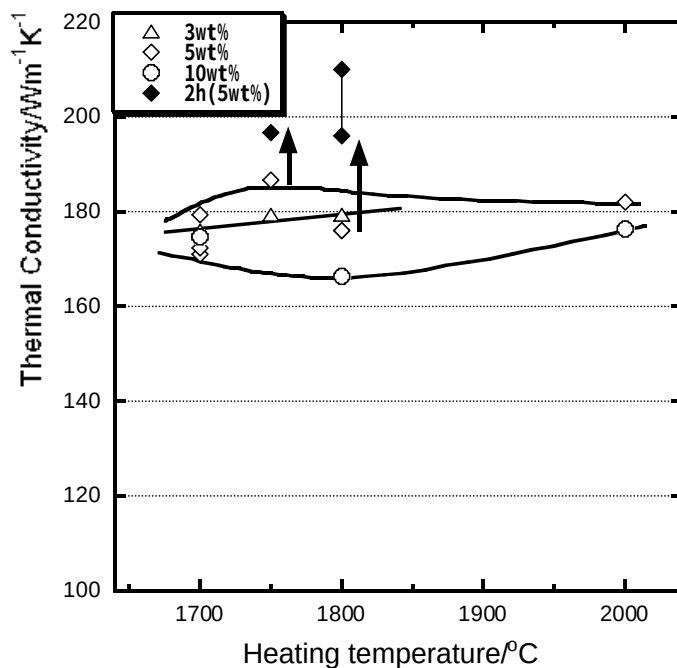


Fig.3 Heating temperature dependence of thermal conductivity for variously Y_2O_3 added AlN ceramics.

Fig.3に、24GHzミリ波照射により焼結した Y_2O_3 3, 5, 10wt% 添加 AlN の熱伝導率の処理温度依存性を示す。処理時間は 30 分であり、5wt%については一部 2h 処理を行った。全ての試料において熱伝導率は 160W/mK を超えており、総じて良好な熱伝導特性を示している。焼成温度一定の場合、3 から 5wt%に Y_2O_3 添加量を増やすと、熱伝導率は向上し、10wt%では、減少していることがわかる。これより、 Y_2O_3 添加量 5wt%のもので一番良い熱伝導率を得ることができた。また、焼結時間を 30 分から 2 時間に増加させることにより熱伝導率の向上が見られた。窒素雰囲気下、1800°C、2 時間の保持で 200W/mK という値が得られた。緻密化が達成された 1800°C以上に温度を上げて、熱伝導率に有意な向上は認められなかった。

これまで、AlN セラミックスで 200W/mK を越える熱伝導率を得るためには、通常焼結では還

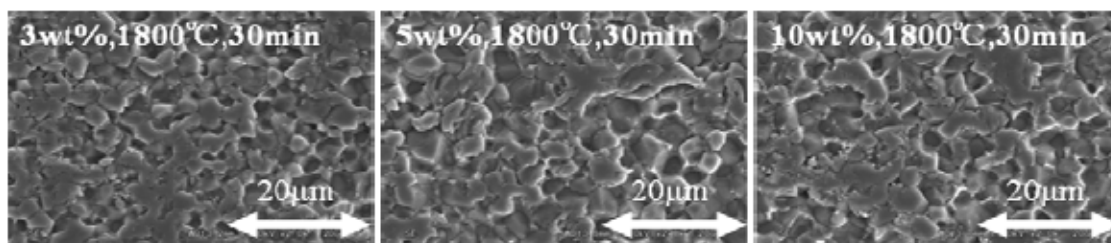


Fig.4 (a) SEM photo of fracture surfaces for variously Y_2O_3 added AlN ceramics

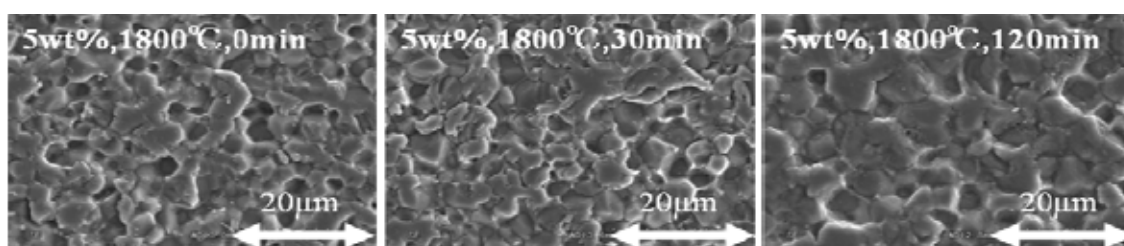


Fig.4(b) SEM photo of fracture surfaces for AlN ceramics heat treated by various times.

元雰囲気下、10 時間以上のアニールを要し、ミリ波照射焼結でも 28GHz では、水素の導入を余儀なくされていた³²⁾。24GHz 照射焼結では、緻密化には 28GHz ミリ波照射と同等の低温下が達成され、非還元雰囲気で 28GHz 還元雰囲気焼成と同様の熱伝導率を得られた。

Fig. 4には破断面のSEM 写真を示す。Fig. 4(a)には焼成条件を 1800°C 30 分に固定し、 Y_2O_3 添加量を変化させたときの微細構造変化を、Fig. 4(b)には温度、添加量を 1800°C、5wt%と固定し、処理時間を変化させたときの微細構造を示す。何れの試料も非常によく緻密化していることがわかる。添加量を増やすと粒子がやや丸みを帯びており、液相焼結による緻密化が示唆される。また、30 分で緻密化

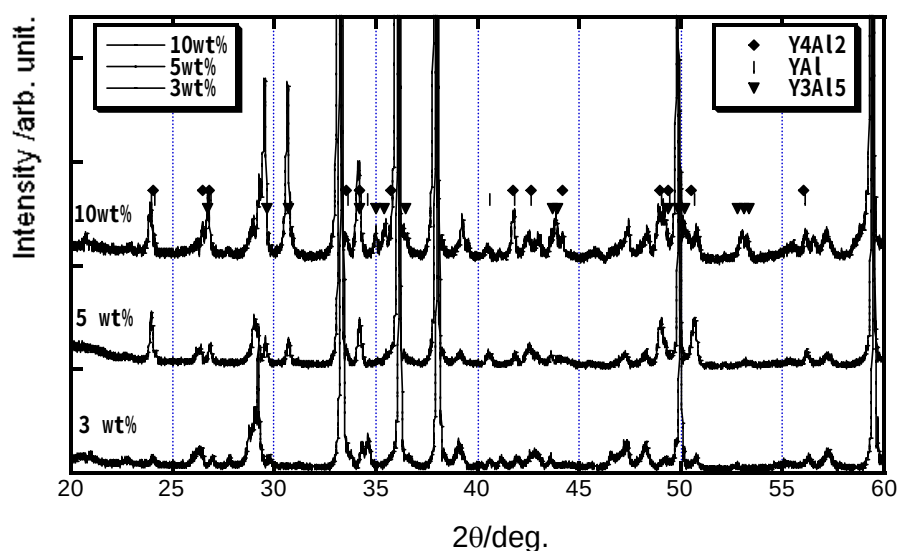


Fig.5(a) XRD patterns for 24GHz millimeter wave sintered AlN ceramics at 1800°C for 30 min. with various amounts of Y_2O_3 .

定し、処理時間を変化させたときの微細構造を示す。何れの試料も非常によく緻密化していることがわかる。添加量を増やすと粒子がやや丸みを帯びており、液相焼結による緻密化が示唆される。また、30 分で緻密化

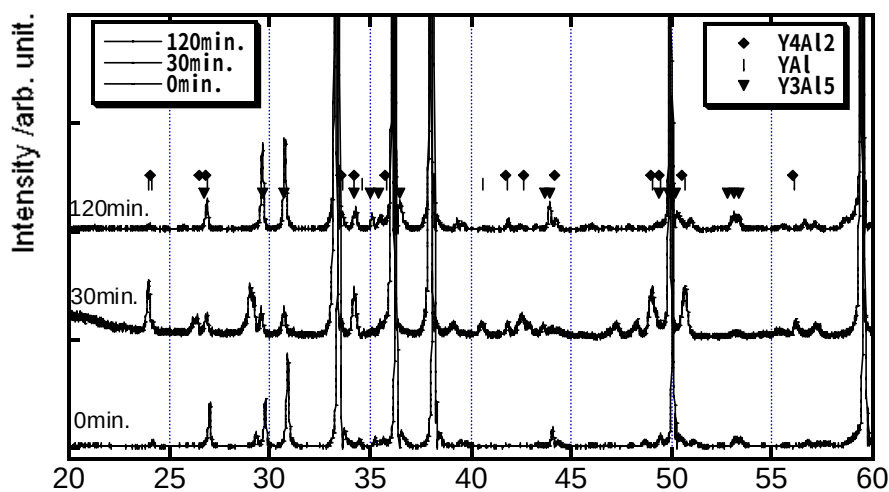


Fig.5(b) XRD patterns for 24GHz millimeter wave sintered AlN ceramics with 5 wt% of Y_2O_3 at $1800^\circ C$ for various heating times.

した後、120分まで処理時間を増やしても、粒径はせいぜい $5\mu m$ であり、30 処理の二倍程度であった。

Fig. 5 (a) に $1800^\circ C$, 30 分保持した Y_2O_3 添加量を変えた AlN の XRD パターンを Fig.5(b) には

$1800^\circ C$, Y_2O_3 添加量 5wt% で保持時間をそれぞれ変えた AlN の XRD パターンをそれぞれ示す。Fig. 5(a)より、 Y_2O_3 添加量を増加させた時、 $Y_4Al_2O_7$ のようなアルミン酸イットリウムが増加している。高熱伝導率を得るには高い Y/Al 比をもつようなアルミン酸イットリウムが重要な要因であるとされている³²⁾。5wt% 添加までは、 $Y_4Al_2O_7$ 生成量の増加と熱伝導率の向上は同時に認められるが、10wt% Y_2O_3 添加では $Y_4Al_2O_7$ が多く確認できるが熱伝導率は低くなっている。また Fig. 5(b)より、焼結時間を増加させると $Y_3Al_5O_9$ が多く生成している。AlN 粒内への酸素量の増加に伴い、熱伝導率は低下することが知られている¹⁹⁾。酸素含有量の豊富なアルミン酸塩が粒界に生成することで、粒子内部から粒界へ酸素を偏析させ、各粒の熱伝導率が向上することで、全体の熱伝導率が向上したものと思われる。

4 まとめ

- 1) 24GHz ミリ波照射により Y_2O_3 添加 AlN を $1700^\circ C$ で緻密化することができた。これはこれまで報告されている 28GHz ミリ波照射の結果と同等であった。
- 2) Y_2O_3 添加 AlN セラミックスは非還元雰囲気でも、200W/mK を越える熱伝導率を示すものが得られた。

本研究は、JFE21 世紀財団の研究助成を受けたものであり、深く感謝する。

参考文献

- 1) G.A. Slack: "Nonmetallic Crystals with high thermal conductivity", J. Phys. Chem. Solids 34(1973) 321-35.

- 2) L.M. Sheppard: "Aluminum nitride: a versatile but challenging material", Am. Ceram. Soc. Bull. 69(1990) 1801-3.
- 3) W. Werdecker and F. Aldinger: "Aluminum Nitride-An alternative Ceramic Substrate for High Power Applications in Microcircuits", IEEE Trans. Compon., hybrids, Manuf. Technol. CHMT-7(1984) 399-404.
- 4) N. Iwase, K. Anzai and K. Shinozaki: "Aluminum Nitride Substrate Having High Thermal Conductivity", Solid State Technol. 9(1986) 135-8.
- 5) J.H. Enloe, R.W. Rice, J.W. Lau, R. Kumar and S.Y. Lee: "Microstructural Effects on the Thermal Conductivity of Polycrystalline Aluminium Nitride", J. Am. Ceram. Soc. 74(1991) 2214-9.
- 6) R.R. Lee: "Development of High Thermal Conductivity Aluminum Nitride Ceramic", J. Am. Ceram. Soc. 74(1991) 2242-9.
- 7) P.S. Baranda, A.K. Knudsen and E. Ruh: "Effect of CaO on the Thermal Conductivity of Aluminum Nitride", J. Am. Ceram. Soc. 76(1993) 1751-60.
- 8) P.S. Baranda, A.K. Knudsen and E. Ruh: "Effect of Ytria on the Thermal Conductivity of Aluminum Nitride", J. Am. Ceram. Soc. 77(1994) 1846-50.
- 9) K. Watari, H.J. Hwang, M. Toriyama and S. Kanzaki: "Low-Temperature Sintering and High-Thermal Conductivity of YLiO₂-Doped AlN Ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 79(1996) 1979-81.
- 10) Y.D. Yu, A.M. Hundere, R. Hoier, R.F. Dunin-Borkowski and M.A. Einarsrud: "Microstructural characterization and microstructural effects on the thermal conductivity of AlN(Y₂O₃) ceramics", J. Eur. Ceram. Soc. 22(2002) 247-252.
- 11) H. Nakano, K. Watari, H. Hayashi and K. Urabe: "Microstructural Characterization of High-Thermal-Conductivity Aluminum Nitride Ceramic", J. Am. Ceram. Soc. 79(1996) 1979-1981.
- 12) H. Nakano, K. Watari and K. Urabe: "Grain boundary phase in AlN ceramics fired under reducing N₂ atmosphere with carbon", J. Eur. Ceram. Soc. 23(2003) 1761-1768.
- 13) L. Qiao, H. Zhou, H. Xue and S. Wang: "Effect of Y₂O₃ on low temperature sintering and thermal conductivity of AlN ceramics", J. Eur. Ceram. Soc. 23(2003) 61-67.
- 14) X. Xu, H. Zhuang, W. Li, S. Xu, B. Zhang and X. Fu: "Improving the thermal conductivity of Sm₂O₃-doped AlN ceramic by changing sintering conditions", Mat. Sci. & Eng. A 342(2003) 104-108.
- 15) L. Qiao, H. Zhou, K. Chen and R. Fu: "Effect of Li₂O on the low temperature sintering and thermal conductivity of AlN ceramics", J. Eur. Ceram. Soc. 23(2003) 1517-1524.
- 16) H. Abe, K. Sato, M. Naito, K. Nogi and T. Hotta: "Effects of granule compaction procedure on defect structure, fracture strength and thermal conductivity of AlN

- ceramics", Powder Technology 159(2005) 155-160.
- 17) J.Y. Qiu, Y. Hotta and K. Watari: "Enhancement of Densification and Thermal Conductivity in AlN Ceramics by Addition of Nano-Sized Particles", J. Am. Ceram. Soc. 89(2006) 377-380.
 - 18) X. Du, M. Qio, A. Farid, I.S. Humail and X. Qu: "Study of rare-earth oxide sintering aid systems for AlN ceramics", Mat. Sci. & Eng. A 460-461(2007) 471-474.
 - 19) J. Jarrige, P. Lecompte, J. Mullot and G. Muller: "Effect of Oxygen on the Thermal Conductivity of Aluminium Nitride Ceramics", J. Eur. Ceram. Soc. 17(1997) 1891-1895.
 - 20) L. Qiao, H. Zhou and R. Fu: "Thermal conductivity of AlN ceramics sintered with CaF_2 and YF_3 ", Ceram. Int. 29(2003) 893-896.
 - 21) L. Qiao, H. Zhou and C. Li: "Microstructure and thermal conductivity of spark plasma sintering AlN ceramics", Mat. Sci. & Eng. B 99(2003) 102-105.
 - 22) K.A. Khor, K.H. Cheng, L.G. Yu and F. Boey: "Thermal conductivity and dielectric constant of spark plasma sintered aluminum nitride", Mat. Sci. & Eng. A 347(2003) 300-305.
 - 23) K.A. Khor, L.G. Yu and Y. Murakoshi: "Spark Plasma sintering of Sm_2O_3 -doped aluminum nitride", J. Eur. Ceram. Soc. 25(2005) 1057-1065.
 - 24) M.J. Li, L.M. Zhang, Q. Shen, T. Li and M.Q. Yu: "Microstructure and properties of spark plasma sintered AlN ceramics", J. Mat. Sci. 41(2006) 7934-8.
 - 25) Y. Bykov, S. Gusev, A. Ereemeev, V. Holoptsev, N. Malygin, S. Pivarunas, A. Sorokin and A. Shurov: "Sintering of nanophase oxide ceramics by using millimeter-wave radiation ", NanoStructured Materials 6(1995) 855-858.
 - 26) Y. Bykov, A. Ereemeev, S. Egorov, V. Ivanov, Y. Kotov, V. Khrustov and A. Sorokin: "Sintering of nanostructural titanium oxide using millimeter-wave radiation ", NanoStructured Materials 12(1999) 115-118.
 - 27) I.N. Lin, W.C. Lee, K.S. Liu, H.F. Cheng and M.W. Wu: "On the microwave sintering technology for improving the properties of semiconducting electronic ceramics", J. Eur. Ceram. Soc. 21(2001) 2085-2088.
 - 28) T. Matsumoto, Y. Makino and S. Miyake: "Synthesis of titanium-chromium nitride composites by millimeter-wave sintering", J. Mat. Sci. 36(2001) 693-698.
 - 29) M. Hirota, M.C. Valecillos, M.E. Brito, K. Hirao and M. Toriyama: "Grain growth in millimeter wave sintered silicon nitride ceramics", J. Eur. Ceram. Soc. 24(2004) 3337-3343.
 - 30) C.Y. Hsieh, C.N. Lin, S.L. Chung, J. Cheng and D.K. Agrawal: "Microwave sintering of AlN powder synthesized by a SHS method", J. Eur. Ceram. Soc. 24(2004)

3337-3343.

- 31) G. Xu, T. Orlunyolemi, O. Wilson, I.K. Lloyd and Y. Carmel: "Microwave sintering of high-density, high thermal conductivity AlN", J. Mater. Res. 17(2002) 2837-2845.
- 32) T. Yoshioka, Y. Makino and S. Miyake: "Low temperature sintering of aluminum nitride with millimeter-wave heating", J. Mat. Sci. 38(2003) 101-6.
- 33) T. Yoshioka, Y. Makino, S. Miyake and H. Mori: "Low temperature sintering of aluminum nitride with millimeter-wave heating", J. Alloys. Compd. 408-412(2003) 563-567.