

高分解能電子顕微鏡による窒化アルミニウム焼結体の粒界構造解析(I)

——エピ性パラメータの検討——

High-Resolution Electron Microscopy of Grain Boundary Structures in Sintered Aluminum Nitride

——Examination of Epitaxy Parameters——

石本 竜二*・市野瀬 英喜**・石田 洋一**

Ryuji ISHIMOTO, Hideki ICHINOSE and Yoichi ISHIDA

1. はじめに

窒化アルミニウム(AIN)は優れた熱的・電氣的性質を有する非酸化物セラミックスである。特にその高い絶縁性, 低い誘電率, シリコンに近い熱膨脹率, 非常に高い熱伝導率により, 集積回路用の基板材料として注目されている。とりわけ, 熱伝導率は理論的には $319\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (室温)にも達するといわれ¹⁾, 金と同等[$317\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (室温)]である。

しかしながら, 焼結体における熱伝導率は種々の要因により $200\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 程度にまで低下している。熱伝導率を低下させる要因としては, 焼結体の微構造(粒界・クラック・気孔), 結晶の不完全性(転位・歪・格子欠陥), 不純物(第2相析出・固溶不純物・粒界偏析)などが挙げられ, 焼結体では, このようなフォノンの散乱要因が数多く存在するために熱伝導率が低下すると考えられている。

現在まで, 高純度なAIN原料粉末の開発²⁾, 助剤の添加, 焼結技術の改良^{3,4)}などにより上述の要因の多くは排除され, その結果として, $260\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 級の高い熱伝導率を有する焼結体が得られている。しかし熱伝導率のさらなる向上のためには, 熱伝導を阻害する重要な不純物である酸素の挙動の解析と原子レベルでの粒界構造解析が必要不可欠であると考えられる。

2. 試料および実験方法

本実験で観察した試料は徳山曹達(株)製のAIN粉末(Fグレード)に焼結助剤として酸化イットリウムを5wt%添加し, 1800°C で5hr常圧焼結した白色半透明の多結晶体であり, 熱伝導率は $172\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ である。

試料は, この常圧焼結体をダイヤモンドカッターで約 $500\mu\text{m}$ 厚の板に切り出し, 約 $50\mu\text{m}$ 厚まで機械研磨した後, 5.0keV の Ar^+ でイオン研磨して高分解能電子顕微鏡

*徳山曹達(株)

**東京大学生産技術研究所 第4部



図1 AIN常圧焼結体の透過電顕像

で観察した。

使用した電子顕微鏡は, JEM-200CX(改)高分解能電子顕微鏡である。

3. 実験結果と考察

3-1. AIN常圧焼結体の組織観察

AIN常圧焼結体は図1に示すような, AIN結晶粒と残存助剤相からなる多結晶体である。AIN結晶粒の平均粒径は $5\sim 10\mu\text{m}$ で, 残存助剤相のほとんどは粒界3重点に凝集するような形態で存在している(矢印部分)。

AIN結晶粒と残存助剤相との粒界も非常に興味深いですが, 今回は, 主要相であるAIN結晶粒同士の粒界について解析を進めた。

3-2. 結晶粒界の新記述法の提案

本研究の目的の1つに, AIN焼結体の粒界構造と熱伝導との関係の解明があるが, 粒界と熱伝導性との関連を議論するのに適した定量的粒界記述法の設定が必要となってくる。

今回, 結晶粒界を記述する3つのパラメータを導入し, 粒界をこの3次元空間の1点として表示することを試みた。以下に3つのパラメータの定義を示す(図2参照)。

研究速報

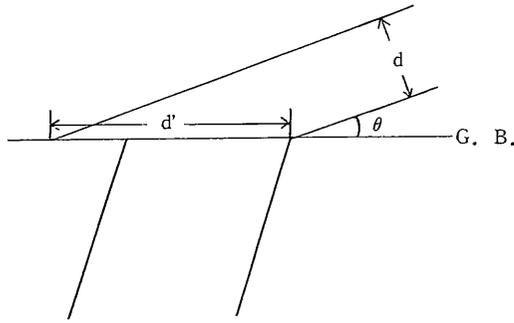
①面間隔一致度 M:

粒界面上でエピ関係にある一対の稠密結晶面およびその面間隔の一致の度合いを表すテンソルパラメータ

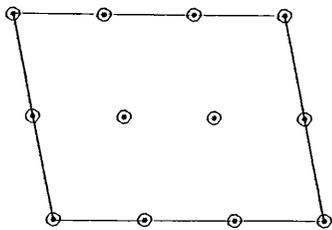
$$M = \frac{(d_1' + d_2')/2}{|d_1' - d_2'|}$$

(添字 1, 2 は結晶 1, 結晶 2 を示す)

ただし $d' = d/\sin\theta$ [粒界面上の結晶面間隔]

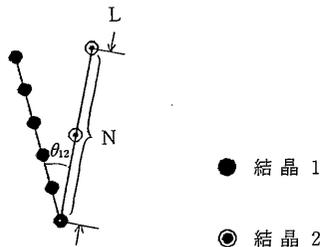


(a) 面間隔一致度 M



原子数 = N, 面積 = S

(b) 粒界面内原子稠密度 C



(c) 粒界面内原子鎖配向度 E

図 2 エピ粒界を記述する 3 つのパラメータ

(ϕ : 粒界面と結晶面のなす角度)

②粒界面内原子稠密度 $C = \frac{N}{S}$

粒界面に平行な結晶面の稠密さの度合いを表すスカラーパラメータ

③粒界面内原子鎖配向度 E:

粒界面上下でほぼ平行な稠密原子鎖対の平行の度合いを示すベクトルパラメータ

$$E = (N/L)_1 \cdot (N/L)_2 \cdot \cos\theta_{12}$$

(N/L : 粒界面に平行な結晶面の稠密原子鎖方向の原子密度, θ_{12} : 粒界面 1, 2 で稠密原子鎖方向のなす角)

エピタクシー関係を前提とするこの定義はすべての結晶界面を記述し、エピタクシー関係の分布や割合を示す包括的定義ではない。エピ関係にある界面における熱伝導性を記述するのに適した方法として考察された方式である。

3-3. 高分解能電顕観察による粒界解析

図 3 は、一見、単結晶のように見えるが、実は結晶粒界が中央部に水平に存在しており、結晶粒界を境にして上が $[2\ 0\ \cdot\ 1]$ 像、下が $[1\ 0\ \cdot\ 1]$ 像である。結晶粒界を介して $(1\ 0\ \cdot\ 0)$ 面同士が完全に連続しており、面間隔一致度 M が大きく効いている粒界の例である。面一致粒界は、低指数の結晶面が粒界を介してほぼ連続しているタイプの粒界である。粒界上で数面おきに面が一致している粒界も広い意味での面一致粒界に加える。図 3 の例は面一致粒界の極端なもので「面共通粒界」とでも呼ぶべき新しいタイプの粒界である。

図 4 は、粒界面内原子稠密度 C が効いている粒界で、結晶粒界を境にして上が $[1\ 0\ \cdot\ 0]$ 像、下が $[1\ 0\ \cdot\ 1]$ 像である。稠密面 (低指数面) 粒界は粒界面が結晶の稠密面すなわち低指数面と平行になったタイプの粒界であ

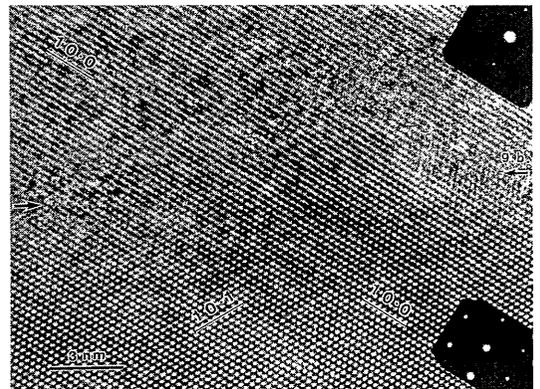


図 3 面共通粒界の高分解能電顕像

研究速報

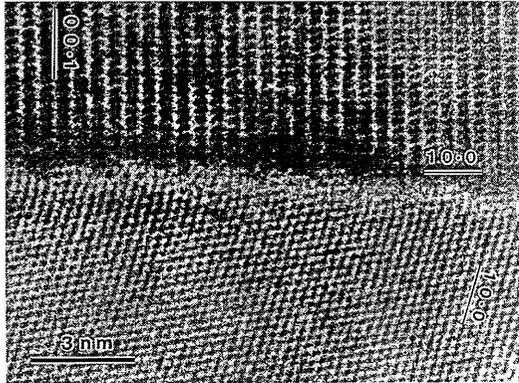


図4 稠密面粒界の高分解能電顕像

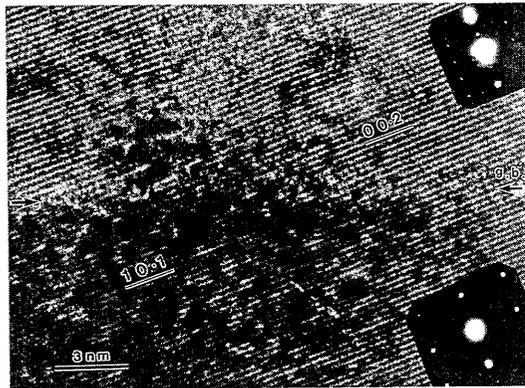


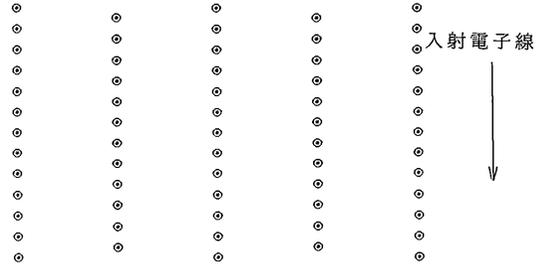
図5 粒界面原子配向のある面一致粒界の高分解能電顕像

る。この例では、粒界面は上側の結晶の稠密面である(100)面とほぼ平行になっている。

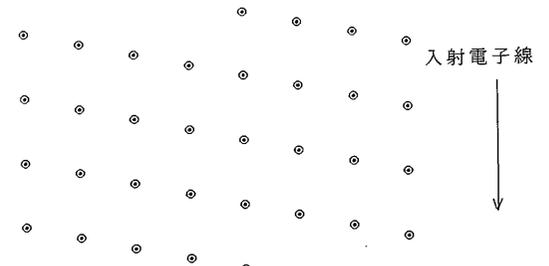
図5は、これも一見、単結晶のように見えるが、電子線回折パターンが全く異なることから結晶粒界であることがわかる。結晶粒界を境にして上が[100]像、下が[111]像である。上の結晶の(002)面と下の結晶の(101)面が約1°の角度をなして連続している面一致粒界の例である。また、粒界面を調べると、この粒界では上の結晶の粒界面の稠密原子鎖方向と下の結晶の原子鎖方向との平行性がよく(図6参照)、粒界面内原子鎖配向度Eも効いていることがわかる。

3-4. 結晶粒界の分布

観察した全結晶粒界について、前述の3つのパラメータを計算し、粒界を3次元空間の1点として表すことを試みた(図7)。今回観察した粒界の数は20で、粒界分布の統計をとるにはかならずしも充分な数とはいえないが、傾向を知ることはできよう。図7で、3つの軸はそれぞれのパラメータの逆数であり、原点に近づくほど面一致、



(a) 結晶1の粒界面原子配列



(b) 結晶2の粒界面原子配列

図6 図5における粒界面原子配列

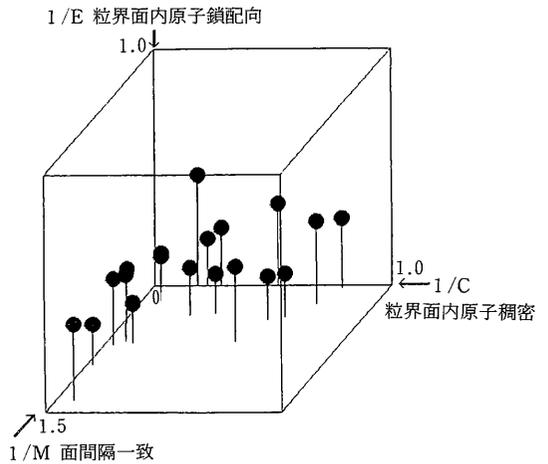


図7 窒化アルミニウム常圧焼結体の粒界分布

稠密、配向の度合いが強くなる。図7から、本試料においては、粒界面の原子配列に配向性を持つ傾向が強く、また、面一致あるいは稠密の度合いの大きい粒界が数多く存在していることがわかる。

面一致粒界や稠密面粒界は金属(特にbcc構造)においても観察されている⁹⁾が、本試料では規則粒界のように

原子位置の一致の極端に良いものやランダム粒界のように極端に悪いものは観察されず、これが本試料の結晶粒界の分布を特徴づけている。

熱伝導の良い本試料において面一致粒界が多く観察されたことは互いに無関係ではなく、この面一致関係がフォノンを伝える上で都合の良い粒界であることを示唆している。

4. ま と め

今回、AIN常圧焼結体の粒界を高分解能電顕により観察し、以下のような結果を得た。

(1) エピ粒界の新しい記述法の提案

面間隔一致度・粒界面内原子稠密度・粒界面内原子鎖配向度の3つのパラメータを導入し、粒界を3次元空間の1点として記述したところ、本法が粒界を定量的に記述する上で非常に有効であることがわかった。

(2) 本試料の粒界分布の特徴

本試料では、粒界面内の原子配列に配向性を持つ傾向が支配的であり、規則粒界のように原子位置の一致の極端に良いものやランダム粒界のように極端に悪いものは

観察されず、面一致粒界や稠密面粒界が高頻度で観察された。

(3) 面共通粒界の存在

面間隔一致が特に良好で“面共通粒界”ともいうべき新しいタイプの粒界が観察された。

(4) 熱伝導率との関連

熱伝導の良い本試料において面一致粒界が多く観察されたことは、この面一致粒界がフォノンを伝える上で都合の良い粒界であることを示唆している。

(1991年5月21日受理)

参 考 文 献

- 1) G.A. Slack: J. Phy. Chem. Solids, 34, 321 (1973)
- 2) N. Kuramoto and H. Taniguchi: J. Mater. Sci. Lett., 3, 471 (1984)
- 3) N. Kuramoto, H. Taniguchi and I. Aso: Proc. 36th Electronic Components Conference (1986) p. 424
- 4) 堀口昭宏, 上野文雄, 加曾利光男, 篠崎和夫, 柘植章彦: 第25回窯業基礎討論会講演要旨集 (1987) p. 155
- 5) H. Ichinose and Y. Ishida: Journal de Physique, C4, 39 (1985)