

# 超高輝度を実現するベアチップ LED の高密度実装技術開発(第 1 報)

## 反応焼結法による AlN/Al ヒートシンク材料の開発

坂村 勝, 廣川 勝久, 花房 龍男, 和田 雅行

# Densely Direct Mount of LED Bare Chips on Surface Nitriding Heat-Sink Realizing Super High Brightness I

## AlN/Al Heat-Sink by Direct Nitriding Sintering Method

SAKAMURA Masaru, HIROKAWA Katsuhisa, HANAFUSA Tatsuo and WADA Masayuki

We investigated the effect of Mg and Cu on the amount of AlN and the relative density of the Al sintered materials in nitrogen atmosphere. Consequently, the relative density of the sintered material became higher with increasing Cu content. The relative density was above 98% when Cu content was 3~4wt%. However, it was difficult to nitride the sintered material. On the other hand, when Mg content was 1wt%, the amount of AlN increased and the relative density decreased. When Mg content was over 2wt%, the relative density became higher and the amount of AlN decreased. And so, we estimated as follows. To increase the relative density of Al sintered material, liquid phase is necessary. However, the liquid phase prevents Al from reacting with nitrogen.

Al 粉末成形体を窒素雰囲気中で焼結した際の AlN の生成量及び密度が添加元素の種類及び量でどのような影響を受けるのかについて調べ、以下のことが分かった。①Cu の添加量を増やしていくと密度は上昇し、3, 4wt%Cu では 98%以上となるものの、窒化は抑制される。②Mg の添加量 1wt%では密度は低下するが、窒化は促進される傾向にある。これに対し、Mg の添加量が 2wt%を超えると密度は上昇傾向にあるものの、窒化は抑制される。これらの結果から、Al 焼結体の密度を上昇させるためには液相の存在が不可欠であるものの、液相の存在により Al と窒素の反応が阻害され、窒化は抑制される傾向にあると推定した。

キーワード：ヒートシンク, 反応焼結法, 窒化アルミニウム

## 1. 緒 言

エネルギー密度の高い電池や LED 照明等では放熱技術が鍵とされており、高放熱特性を有する AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等のセラミックス系ヒートシンクが注目されつつある。その中でも、AlN は、最近、熱伝導率の高いものが開発され<sup>1)</sup>、また、セラミックス特有の高放熱性を有することから、Al, Cu に代わるヒートシンク材料として非常に注目されている。しかし、セラミックスは①1800℃程度の高温度での焼結が必要、②硬質であるため、焼結後の加工が困難、③高価という問題がある。

これらの問題点を解決できる可能性のある材料として、表面が AlN, 内部が Al の AlN/Al 複合材料が挙げられる。AlN/Al 複合材料は Al 部材をプラズマ窒化することで製造可能であるものの、AlN 膜厚が数 μm 程度に留まるため<sup>2)</sup>、十分な放熱性が得られず、高放熱性ヒートシンクとしての利用は困難と予想されている。また、Al の放熱特性を向上させるべく、Al 表面に黒アルマイト処理(膜厚：数十~100 μm)を施したヒートシンクが実用化されているものの、アルマイト皮膜の熱伝導率は 70W/m·K 程度であり、Al (200W/m·K) や Cu (400W/m·K) に比べるとかなり低いレベルに留まっている<sup>3)</sup>。

そこで、本研究では、安価な Al 粉末を 600℃程度の低温・雰囲気制御中で、かつ、ヒートパターンに工夫を施

して焼結することにより、表面に高熱伝導・高放熱特性を有する AlN, 内部に機械加工が可能で、かつ、熱伝導性に優れる Al を有する AlN/Al 複合材料系のヒートシンクの開発に取り組んでいる。

本技術ノートでは、Al 粉末成形体を窒素雰囲気中で焼結した際の AlN の生成量及び密度が添加元素の種類及び量でどのような影響を受けるのかについて調べたので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 原材料

原材料として(株)高純度化学研究所製 Al 粉末(平均粒径 3 μm, 純度 99.9%)を用いた。添加元素については Cu 及び Mg を選択し、それぞれ、(株)高純度化学研究所製 Cu 粉末(平均粒径 1 μm, 純度 99.99%)及び Mg 粉末(粒径 180 μm 以下, 純度 99.5%)を用いた。添加元素の量は、1~4wt%とした。それぞれの元素を選択した理由は以下のとおりである。Cu は、Al に混合して焼結を行った際に Al-CuAl<sub>2</sub>共晶によって液相を生成するが、液相が Al 表面の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と非常によく濡れ、焼結性を向上させる<sup>4)</sup>。Mg は、Al に混合して窒素雰囲気中で焼結を行った際に Al 表面の酸化物と反応し、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を形成し、また、窒素は AlN 形成に寄与して焼結が進行する<sup>5,6)</sup>。

## 2.2 混合及び成形

Al 粉末, 添加元素粉末をステンレス製容器に入れ, 表 1 に示す条件で混合を行った。得られた混合粉末 3g を 30mm×10mm のモールドに入れ, 流動パラフィン及びエタノールを少量滴下した後に, 引張圧縮試験機で 50, 100, 150, 200MPa の加圧力で成形体とした。

表 1 混合条件

混合装置	フリッチュ(株)製遊星型ボールミル
容器	ステンレス製250ml
ボール	窒化珪素製10φ 材料:ボール=1:3 (重量比)
雰囲気	大気
回転数	100rpm(約 1 G)
処理時間	7.2ks
処理量	20g

## 2.3 脱脂及び焼結

2.2 で得られた成形体は真空乾燥炉で 473K, 172.8ks で脱脂を行った。焼結については, (株)東京真空製真空処理炉 Mini-Vac90 を用いて, 真空度  $1\sim 2\times 10^{-5}$ torr とした後, 昇温速度 0.055K/s で焼結温度 923K まで昇温し, 保持時間 7.2ks 経過後は室温まで炉冷して行った。木村らや D. Kent らによると Al の窒素雰囲気焼結において窒化は 673K 付近から起こるとしている<sup>7,8)</sup>。そこで, 窒素は窒化の起こり始める前の 623K から流し始め, 焼結体取り出しまで流し続けた。窒素は純度 99.9% のものを用い, 窒素の流量は 1L/min とした。

## 2.4 焼結体の評価

脱脂後の成形体及び焼結体の重量はメトラ・トレド(株)製天びん AX205 で測定し, 焼結時の重量増加量から AlN 生成量を推測した。これは, AlN は反応式(1)で生成し, その際に重量が 1.52 倍になることから, 焼結後の重量増加量を評価することで AlN 生成量を概ね評価できることによるものである。



前述の評価方法の妥当性を確認するために, Al 成形体を  $1\sim 2\times 10^{-5}$ Torr 真空中, 923K で 7.2ks 焼結し, 焼結前後の重量を 1/1000g オーダーの測定したところ重量変化はなかった。T. Pieczonka らは  $10^{-5}$ torr の真空中で Al 成形体を焼結した際に酸素濃度が 0.14wt% 増加するとしている<sup>9)</sup>。従って, 脱脂工程で成形体中に残存したパラフィン, エタノールの気化損失及び Al の気化損失による重量減少と酸化による重量増加が相殺した可能性が示唆される。しかし, 後述する窒化による重量増加率に比し, これらの値が小さいため, 今回の一連の議論ではこれらの値は考慮しなかった。

また, 焼結中の Mg 成分の気化損失が懸念されるが, Al-3wt%Mg の成形体をアルゴンフロー中, 923K で 7.2ks 焼結した際の重量減量は 0.002~0.004g で Mg 添加量の

2.3~4.7wt%, 成形体重量の 0.07~0.14wt% であった。このように, Mg の気化損失に起因する重量減率は, 後述する窒化による重量増加率に比し小さいため, 今回の一連の議論では Mg の蒸発損失については考慮しなかった。

以上の点から, 今回の実験では, 焼結前後の重量変化で AlN 生成量を概ね議論できると考えた。

成形体の密度は, 脱脂後の成形体の寸法を 1/100mm オーダーまで測定し, 直方体と仮定して体積を求め, 前述の成形体重量を体積で除することで算出した。焼結体の密度は JIS-Z2501 (焼結金属材料の密度測定方法) に準じて, 水中での重量測定によって行い, 焼結体の相の同定には(株)島津製作所製 X 線回折装置 XRD-7000 を用いて行った。また, 一部の焼結体については, 断面の光学顕微鏡観察及び SEM-EDX による膜の元素分析を実施した。光学顕微鏡観察は焼結体を 20%NaOH 水溶液で腐食した後に行った。なお, SEM は(株)日立製作所製静電界放射型走査電子顕微鏡 S-4100 を, EDX は SEM に付属の(株)堀場製作所製エネルギー分散型 X 線分析装置 EMAX-ENERGY を用いた。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 外観と相の同定

写真 1 に Al 焼結体, Al-4wt% Cu 焼結体, Al-4wt%Mg 焼結体の外観写真を示す。Al 焼結体及び Al-4wt%Mg 焼結体は黒色化しているのに対し, Al-4wt% Cu 焼結体は若干黒っぽくなっている程度である。図 1~3 に写真 1 に示した焼結体のうちの成形圧力 200MPa のものの X 線回折スペクトルを示す。黒色化している Al 焼結体及び Al-4wt%Mg 焼結体は Al の他に AlN のピークが認められた。一方, Al-4wt% Cu 焼結体は Al の他に  $\text{CuAl}_2$  のピークは認められたものの, AlN のピークは明確には認められなかった。

### 3.2 密度と重量増加

図 4 に成形体密度と焼結体密度の相関を示す。全体的な傾向として, 成形体密度が高いほど焼結体密度が高い傾向にあるものの, Cu の添加量を増やしていくと, 成形体密度が低くても焼結体密度が上昇し, 3, 4wt% 添加材では 95% 以上と高くなるのが分かる。これは, Cu 添加材では, 図 3 に示したとおり,  $\text{CuAl}_2$  が生成しており,

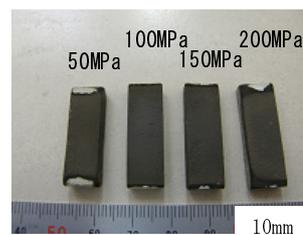


写真 1 焼結体外観写真

Al-CuAl<sub>2</sub> 共晶の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に対する濡れ性が良好なこと<sup>4)</sup>に起因するものと推定される。また、Mg 添加については、

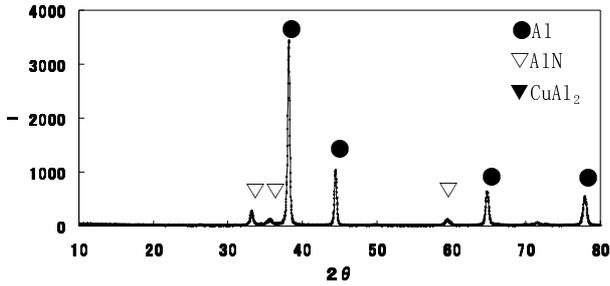


図1 Al X線回折スペクトル

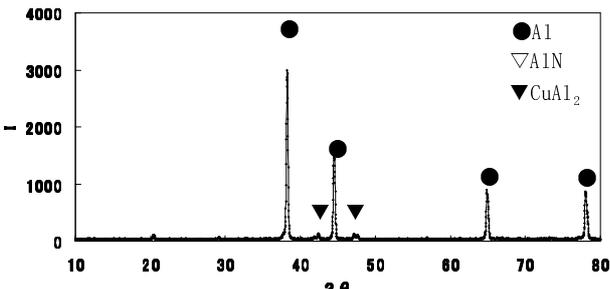


図2 Al-4wt%Cu X線回折スペクトル

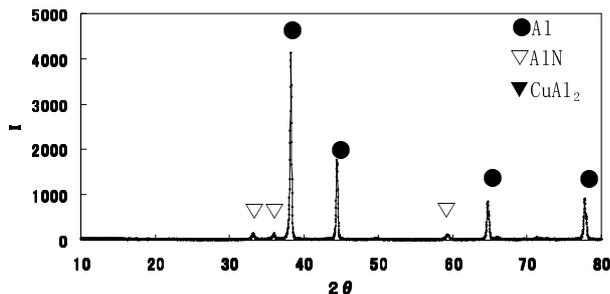


図3 Al-4wt%Mg X線回折スペクトル

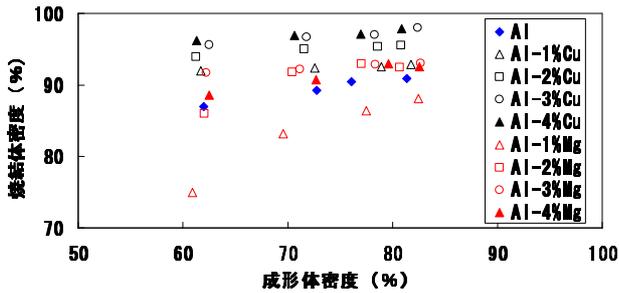


図4 成形体密度と焼結体密度の相関

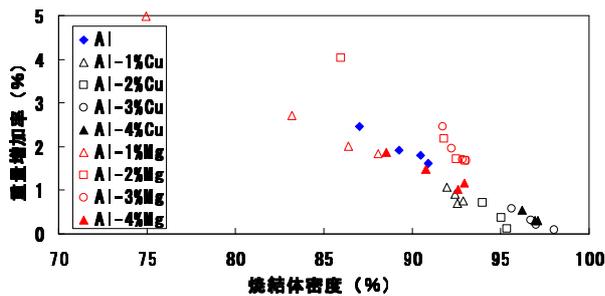


図5 焼結体密度と重量増加率の相関

1wt%添加では密度は低下するものの、添加量を増やすとAl 焼結体よりも密度が向上することが分かる。これは、Mg 添加量を多くするにしたがって、液相が生成しやすくなり<sup>10)</sup>、液相の存在によって密度が向上したものと推定している。図5に焼結体密度と重量増加率の相関を示す。添加元素の種類、量に関係なく、焼結体密度と重量増加率はトレードオフの関係にあることが分かる。つまり、窒化を促進させようとする密度は上がらず、密度を上げようとする窒化が抑制される関係にあることが分かる。

### 3.3 断面組織

図5中で比較的密度が高く、重量増加率も比較的高い、成形圧力200MPaのAl-2wt%Mg焼結体の断面観察を行った。写真2に断面マイクロ写真を示す。写真に示すとおり、表面から20μm程度の膜が形成されていることが分かる。

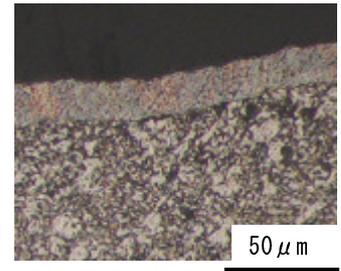


写真2 断面マイクロ写真 (Al-2wt%Mg 成形圧力 200MPa)

また、膜及び焼結体内部の窒素をEDXで分析したところ、膜では窒素を検出できたが、焼結体内部では窒素は検出できなかった。この結果と、前述のX線回折結果から、生成したAlNは表面の膜内に濃化していると推定される。

### 3.4 窒化と密度の相関についての考察

前述のとおり、焼結体の密度と窒化はトレードオフの関係にあることが分かった。Cu添加材については、Al-CuAl<sub>2</sub>共晶の生成によって密度は高くなるものの、窒化は抑制される。一方、Mg添加材については、1wt%Mg添加材では窒化は促進したものの、密度は低位である。これに対し、Mg添加量を2wt%以上にする密度は高くなるものの、窒化は抑制される。図6にAl-Mg2元系平衡状態図を示す<sup>10)</sup>。状態図より、Al-Mg系ではMg量が増

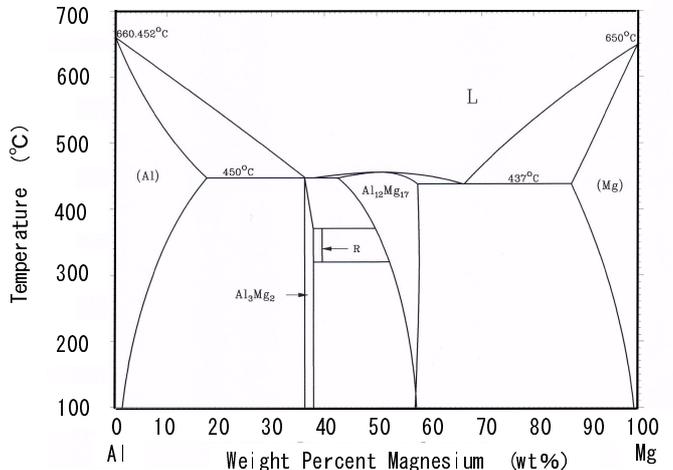


図6 Al-Mg2元系平衡状態図

えるに伴い、液相が生成しやすくなる。液相の生成によって密度は上昇したものの、窒化は抑制される。近藤らは Al-Si-Mg 系の焼結において、Sn を添加すると Sn が旧粉末粒界に流出し、金属 Al と窒素との反応が阻害されるとしている<sup>11)</sup>。これと同様に、今回の実験では、密度を上昇させるためには液相を生成させる必要があるものの、液相が生成すると金属 Al と窒素の反応が阻害され、窒化は抑制されたものと推定される。

#### 4. 結 言

本研究では、Al 粉末成形体を窒素雰囲気中で焼結した際の AlN の生成量及び密度が添加元素の種類及び量がどのような影響を受けるのかについて調べ、以下のことが分かった。

- 1) Cu の添加量を増やしていくと密度は上昇し、3, 4wt% Cu では 98%以上となるものの、窒化は抑制される。
- 2) Mg の添加量 1wt% では密度は低下するが、窒化は促進される傾向にある。これに対し、Mg の添加量が 2wt% を超えると密度は上昇傾向にあるものの、窒化は抑制される。
- 3) Al 焼結体の密度を上昇させるためには液相の存在が不可欠である。しかし、液相の存在により Al と窒素の反応が阻害され、窒化は抑制される傾向にあると推定される。

今後は、Cu と Mg を複合添加し、焼結時のヒートパターンを変更することで、焼結体密度を高く維持した状態で AlN を形成する条件を探索していく。

#### 謝 辞

本研究を進めるにあたり近畿大学工学部京極秀樹教授より貴重な助言を頂きました。感謝申し上げます。

#### 文 献

- 1) 渡利広司 : J. Ceram. Soc. Japan, **109**(1), S7 (2001).
- 2) 太刀川英男 : 豊田中央研究所 R&D レビュー, **27**(4), 49 (1992).
- 3) <http://www.sanwa-p.co.jp/mekki/alumite/>
- 4) W. Kehl, H. F. Fischmeister : Powder Metall., **23**, 113 (1980).
- 5) R. Lumley , T. B. Sercomb , G. B. Schaffer : Metall. Mater. Trans. A, **30A**, 457 (1999).
- 6) G. B. Schaffer, B. J. Hall, S. J. Bonner, S. H. Hou, T. B. Sercombe : Acta Mater. **54**, 131 (2006).
- 7) 木村淳, 近藤勝義, 渡辺龍三 : 粉体及び粉末冶金, **49**, 1042 (2002).
- 8) D. Kent, J. Drennan, G. B. Schaffer : Acta Mater., **59**, 2469 (2011).
- 9) T. Pieczonka, Th. Shubert, S. Baunack, B. Kieback : Mater. Sci. Eng. A, **478**, 251 (2008).
- 10) Binary Alloy Phase DIAGRAMS Second Edition, Plus Update Ver. 1.0, ASM INTERNATIONAL.
- 11) 近藤勝義, 木村淳, 渡辺龍三 : 粉体及び粉末冶金, **47**, 36 (2002).