

研究成果報告書

研 究 題 目		ガーナイトを主としたアルミ基酸化物誘電体の低温焼結化による高熱伝導 LTCC 材料の創製	実 施 年 度
			H30, R01 年度
代 表 研 究 者	所 属	宇部工業高等専門学校 物質工学科	
	氏 名	茂野 交市	印

1. 研究の目的・背景

携帯電話や自動車のエンジンコントロールユニット（ECU）等の小型電子デバイスとして使用されている低温同時焼成セラミックス（LTCC: Low Temperature Co-fired Ceramics）（図 1）は熱伝導率が低く、放熱性に課題があった【文献 1, 2】。

そこで我々は、高熱伝導（～30 W/mK）・高強度・誘電特性良好ではあるが焼成温度が約 1500℃と高いアルミナ（ Al_2O_3 ）を母材とし、少量の添加で電気抵抗の低い Ag の融点（961℃）以下で焼結できる焼結助剤の検討を行った（コンセプトは表 1 参照）。その結果、わずか 5 wt% の Cu-Ti-Nb-Ag-O 系助剤添加によりセラミックスとしては低温の 900℃で焼結できることを見出し、従来の LTCC 材料（1～7 W/mK）【文献 3】と比較し数倍以上の高熱伝導（～18 W/mK）を達成した。つまり、アルミナに近い熱伝導を持ちながら 900℃で焼結可能な材料を開発した【文献 4】。

本研究では、上記研究を発展させ、アルミナ及びアルミナと同じアルミ基の複合酸化物であるガーナイト（ ZnAl_2O_4 ）に着目した。最近、上記ガーナイトを主成分とするセラミックスの熱伝導率は、焼成温度が約 1440℃と高温であるもののアルミナに匹敵する値（31 W/mK）を有し、誘電特性も良好であることが報告されている【文献 5】。ガーナイトの低温焼結化が達成されれば小型電子デバイスの高放熱化に極めて有効かつインパクトがあると考えられる。しかしながら、上記ガーナイトの低温焼結化に関する研究報告はほとんどない。この理由は、アルミナに対してガーナイトは共通成分（Al と O）を持つが、さらに Zn を結晶構造中に含むスピネル系複合酸化物であるために焼結メカニズムがより複雑であるからと思われる。そこで本研究では、アルミナ及びガーナイトを母材とした低温焼結化を実現し、新規高熱伝導 LTCC となりえる高い誘電特性を有する材料の開発を目的とした。さらに、アルミ基酸化物セラミックスのさらなる低温焼結化の指針を得るためにアルミナ及びガーナイトの低温焼結メカニズムの一端を解明することを目的とした。

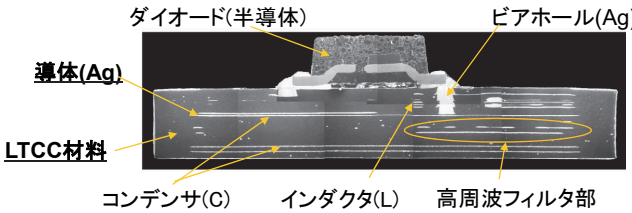


図 1 LTCC 積層デバイスの断面写真の例

表 1 従来及び本研究で目指す LTCC 材料の特徴概要

材料	従来 LTCC (ガラスセラミックス)	本研究の狙いとする構造
組成的特徴	 アルミナ (高熱伝導) 約 50 % ガラス (低熱伝導) 約 50 % ガラス量が多く、熱伝導の良いセラミック同士が接触できない	 アルミ基酸化物 (高熱伝導) 90%以上 焼結助剤 10%以下 高熱伝導の母材同士が接触しているので熱伝導が阻害されない！！
熱伝導率	1～7 W/m・K	>18 W/m・K
放熱性に課題	放熱性に課題	アルミナ並に向上させたい

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

2-1. Cu-Nb-O 系助剤によるガーナイト低温焼結化の実現と課題の明確化

図 2(a)の SEM 写真に示すようにサブミクロン（BET による比表面積: $8.65 \text{ m}^2/\text{g}$ ）のガーナイト粉末を合成し、低温焼結化のため種々の焼結助剤を検討した。その結果、Cu-Nb-O 系助剤がガーナイトの焼結促進に高い効果のあることを見出した。図 3 にガーナイト焼結体の焼成温度と焼結体密度の関係を示す。緻密な焼結体を得るためには、ガーナイト単成分では 1485°C の焼成温度が必要であった。一方、Cu-Nb-O 系助剤 5 wt% 添加ガーナイトでは焼結温度の顕著な低温化が認められた。助剤無添加時よりも 500°C 以上低い焼成温度 960°C でガーナイトの理論密度 (4.606 g/cm^3) の 98 % 以上の緻密な焼結体を得られた。図 2(b)に示す SEM 写真でも空隙のほとんどない微細組織であることがわかる。

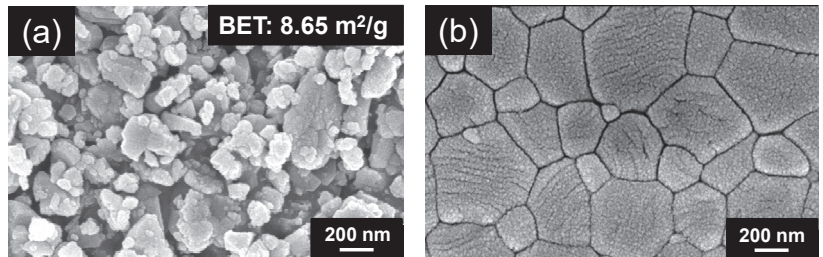


図 2 ガーナイトの SEM 観察結果: (a) 合成した原料粉末, (b) 5 wt% Cu-Nb-O 助剤添加焼結体 (960°C -2h 焼成)

表 2 に本助成にて検討したガーナイト焼結体の熱伝導率及び誘電特性（比誘電率: ϵ_r , 電気的品質係数 Q と共振周波数 f の積: $Q \times f$, 共振周波数温度係数: τ_d ）を示す。上記 Cu-Nb-O 添加ガーナイト（組成 No.2）の誘電特性は $Q \times f$ 値 30000 GHz に代表されるように良好であった。しかし、熱伝導率は約 9 W/mK と従来 LTCC 材料を超える値が得られたもののガーナイト単成分（組成 No.1: 27 W/mK ）の約 $1/3$ の値にとどまった。そこで、原因として、①焼結助剤の熱伝導率が低い、②焼結体の粒径が小さい、③助剤中の Cu 成分がガーナイト格子中に固溶する、の 3 つの仮説を立て、それぞれの検証を行った。その結果、③が熱伝導率の低下原因であることが分かった。すなわち Cu^{2+} はガーナイト構成成分の Zn^{2+} と同価数でかつイオン半径も近いいため、Zn サイトに容易に固溶し、少量の固溶でも熱伝導率が低下することを実験的に明らかにした。以上より課題が明確となり、アルミ基高熱伝導 LTCC 材料開発のための指針を得た。

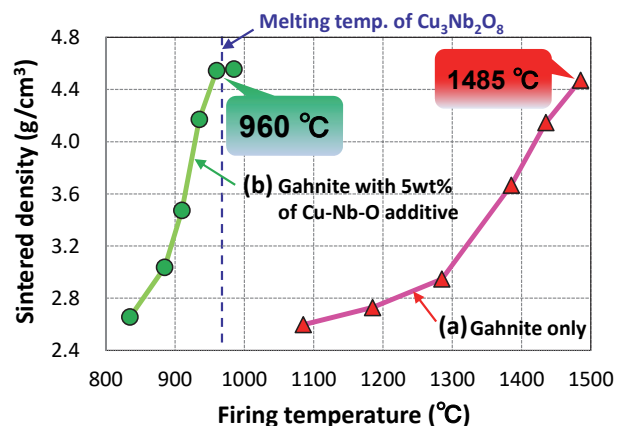


図 3 ガーナイト焼結体の焼成温度と密度の関係

2-2. アルミ基酸化物の低温焼結メカニズム考察

ガーナイトにおける低温焼結メカニズムを解明するため、まず DTA による溶融温度測定を行った。その結果、図 3 中の点線で示すように Cu-Nb-O 系助剤の代表的化合物である $\text{Cu}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ の溶融温度は 967°C であり、ガーナイトを混合しても溶融温度の低下は認められなかった。また、X 線回折より、焼成温度の変化とともに助剤である $\text{Cu}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ の格子定数に変化が認められた（ガーナイトは有意差と呼べる変化なし）。これらより、本系では、従来から考えられてきた助剤が液相となってから母材であるガーナイトの緻密化が進む「液相焼結」ではなく、助剤が液相となる前に固相状態でガーナイトの緻密化が完了する「固相活性化焼結」【文献 6】が起こることが示唆された。

これを検証するため、図 4 に示すように 4 wt% の $\text{Cu}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 助剤を添加したガーナイトの焼成時間の影響を調べた。液相よりも固相での拡散は遅いため、より低い温度でも長時間の焼成であれば緻密化が達成されるのではないかと考えたからである。結果として、助剤の溶解温度よりも 50 °C 以上低い 910 °C でも 384 h の長時間焼成を行うことで 960 °C・2h 焼成時と同等の密度を持つ焼結体が作成できることを確認できた。また、表 2 に示すように 935 °C で 24h 焼成した組成 (No.3) の $Q \times f$ 値はさらに良好であった。さらに、TEM-EDS によるガーナイト粒内の助剤の元素分析を行ったところ、緻密化前のサンプルには何の元素も認められなかった。それに対して緻密な焼結体においては Cu の存在が確認された。以上より本系における固相活性化焼結の原因が Cu のガーナイトへの固溶による欠陥生成であることが示唆された。同様に、ガーナイトだけでなく他のアルミ基酸化物 (アルミナ等) についても焼結メカニズムの一端を解明した。

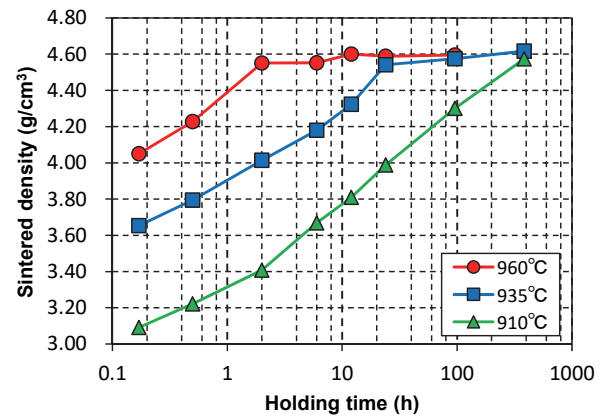


図 4 ガーナイト焼結体の焼成時間と密度の関係

2-3. CuO レス助剤によるガーナイト低温焼結化の検討

2-1 にて、CuO の添加がガーナイトの熱伝導率を阻害することが分かったため、CuO に替わる助剤を検討した。助剤の候補として、ガーナイトに固溶しないと思われる元素群をあげた。つまり、 Zn^{2+} と価数が異なる、あるいはイオン半径が Zn^{2+} と離れていること、とした。その結果、B-Nb-Zn-O 系助剤及び B-Nb-Zn-Ti-O 系助剤を見出した。表 2 の組成 No.4 に示すように、Cu-Nb-O 系助剤よりも焼結性は劣るものの 1085 °C と Cu の融点とほぼ同じ温度で緻密な焼結体が得られた。そして、熱伝導率は 13 W/mK と CuO レス化による熱伝導率の上昇効果が認められた。ただし、低温焼結アルミナの値 (18 W/mK) には届かず、ガーナイト系においては今後のさらなる開発が必要である。

2-4. 高熱伝導率・高誘電特性を有する低温焼結アルミナの基盤技術確立

2-1, 2 にて得られた知見を低温焼結アルミナのさらなる高性能化に生かすことができた。具体的にはアルミナの一部 (12mol%) を助剤成分の 1 つである TiO_2 で置換することにより、Ag の融点以下の焼成温度で約 19 W/mK の高熱伝導率かつ従来よりも良好な誘電特性 (特に共振周波数温度係数 τ_f がほぼゼロ) を有する新材料を開発した (表 2 の組成 No.5)。

表 2 本助成で開発した焼結体の焼結温度と保持時間、熱伝導率、誘電特性 (ϵ_r , $Q \times f$, τ_f)

No.	報告書の節	母材	助剤組成	焼結温度 (°C)	保持時間 (h)	熱伝導率 (W/mK)	誘電特性		
							ϵ_r (-)	$Q \times f$ (GHz)	τ_f (ppm/K)
1	2-1	ガーナイト	無添加	1485	2	27	9.0	16000	-73
2	2-1	ガーナイト	5 wt% Cu-Nb-O	960	2	9.1	9.1	30000	-69
3	2-2	ガーナイト	4 wt% $\text{Cu}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$	935	24	8.7	9.1	80000	-65
4	2-3	ガーナイト	5 wt% B-Nb-Zn-O	1085	2	13	8.7	31000	-73
5	2-4	アルミナ	$\text{TiO}_2 + 4 \text{ wt% Cu-Ti-Nb-Ag-O}$	940	24	19	14.7	13000	+0.8

以上より、計画に対する達成率は 80 % 程度と考えており、今後のさらなる高熱伝導 LTCC 材料の開発が期待できる成果が得られた。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

設備備品費に関して、原料粉末合成のための卓上型高压オートクレーブを購入した。申請時より 12 万円程度安価に入手できた。その分を、消耗品費を主とした他の費目に充当した。

消耗品費に関して、大きく分けて、ア) 試薬類、イ) セラミックプロセス用実験器具（ジルコニアボール、焼成容器であるアルミナるつぼ、セラミック加工用実験器具）を購入した。結果的に申請時より 8 万円程度多くの金額を費やしたが、その分、実験を滞りなく進めることができた。なお、申請時に挙げていた熱分析用容器は他の教育研究予算から捻出した。

借料損料に関して、機器使用料として挙げていた熱伝導率測定をほぼ申請通りの金額で実施することができた。また、良好な結果が得られたサンプルについては、別途機器使用料を払い、顕微鏡観察や熱分析を実施した。そのため、2 万円程度多くの金額を費やしたが、研究をより進展させることができた。

旅費に関して、申請時に挙げていた学会での成果発表は、予想よりも多くの成果が得られたのもあり、他の教育研究予算からまとめて捻出した。その分を、機器使用のための出張旅費に充当した。そのため、2 万円程度多くの金額を費やしたが、研究をより進展させることができた。

以上より、全体としては、計画に対して過不足なく経費を使用し、それに見合う成果が得られたものと考えている。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

上述の基盤技術開発により、昨今の発熱半導体の高放熱化のニーズに対応した市販の約 1500 °C で高温焼成したアルミナ基板（純度 90 % 程度）の熱伝導率に匹敵する「低温同時焼成アルミ基酸化物誘電体基板」として、小型電子デバイスとしての市場創出が見込める。現時点で低温焼結アルミナに関してはすでに基盤技術が確立している。課題としては、焼成時間の短時間化、誘電特性のさらなる向上等が挙げられるが、企業等で実用化を本格検討する段階にはあると考えられ、実用化の見込みはある。低温焼結ガーナイト等のアルミナ以外のアルミ基酸化物に関しては、開発指針が得られた。今後、さらなる低温焼結化と高熱伝導率化の両立ができる材料開発の継続により、さらなる高性能材料発明の可能性がある。

また、上記アルミナと、電子回路の保護部品として需要の大きい酸化亜鉛（ZnO）バリスタとは、焼成時に反応してガーナイト（ ZnAl_2O_4 ）を生成し、両者は親和性が高いことが知られている【文献 7】。そのため図 5 に示すような酸化亜鉛バリスタとアルミ基酸化物誘電体の「低温同時焼成複合セラミック基板」などの複合基板も望め、LED 等の高発熱密度を有する半導体デバイスを内蔵した小型・高放熱セラミック基板等として発展する可能性がある。

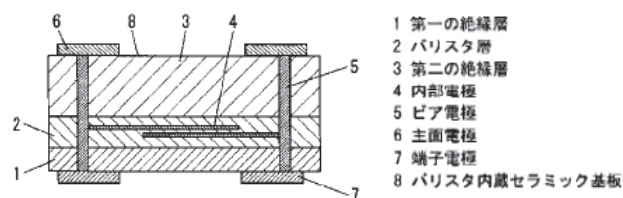


図 5 バリスタ内蔵セラミック基板の断面図 (文献 7 参照)

【参考文献】

- [1] 今中佳彦, セラミックス, Vol.45 (2010) 350-362.
- [2] 石崎俊雄, 龍谷理工ジャーナル, Vol.23 (2011) 1-14.
- [3] I. J. Induja, M. T. Sebastian et al., *Ceramics International*, Vol.41 (2015) 13572-13581.
- [4] K. Shigeno et al., *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, Vol.41 (2016) 121-126.
- [5] S. B. Roshni et al., *Scientific Reports*, Vol.7 (2017) 40839.
- [6] R. M. German et al., *Mater. Sci. Eng.*, Vol.A105/106 (1988) 215-224.
- [7] 清水基尋ら, 日本国公開特許公報, 特開 2015-156406 (2015).

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

【学会での発表】

- 1) 中島一, 茂野交市, 末永健太, 金子慎嗣, 藤森宏高: “Cu-Nb-O 系助剤によるガーナイトセラミックスの低温焼結化及び誘電・熱特性の評価”, 第 28 回日本 MRS 年次大会, G1-O18-008, 北九州国際会議場(北九州市), 2018.12.18-20.
- 2) 手塚真菜, 茂野交市, 蔵重優果: “Cu-Ti-Nb-Ag-O 系助剤添加アルミナセラミックスの無収縮焼成の検討”, 第 21 回化学工学会学生発表会京都大会, 京都大学, O06, 2019.3.2.
- 3) 末永健太, 中島一, 茂野交市, 藤野智也, 矢野匠真: “B-Nb-O 系助剤添加ガーナイトセラミックスの低温焼結化及び誘電・熱特性の評価”, 第 21 回化学工学会学生発表会京都大会, 京都大学, O04, 2019.3.2 (優秀賞受賞).
- 4) Koichi Shigeno, Mana Tezuka, Hirotaka Fujimori: “Development of Low Temperature Co-fired Alumina with a Small Quantity of Sintering Additives and Its Application of Non-shrinkage Firing Technology”, IMAPS/ACerS 15th International Conference and Exhibition on Ceramic Interconnect and Ceramic Microsystems Technologies (CICMT2019), I-04, Shanghai, China, April 16-19, 2019 (Invited Speech, 招待講演).
- 5) 矢野匠真, 茂野交市, 藤森宏高: “Cu₃Nb₂O₈ 助剤添加ガーナイトセラミックスの固相活性化焼結と誘電特性”, 第 29 回日本 MRS 年次大会, Q-P28-024, 横浜情報文化センター(横浜市), 2019.11.27-29.
- 6) 矢野匠真, 茂野交市, 藤森宏高: “Cu₃Nb₂O₈ 助剤添加ガーナイトセラミックスの低温焼結化及び誘電・熱特性の評価”, 第 20 回 MRS-J 山口大学支部 研究発表会, MRSJYU_20013, 山口大学, 2020.1.25.
- 7) 藤野智也, 蔵重優果, 茂野交市: “酸化チタンの添加による低温焼結ガーナイトセラミックスの焼結性及び誘電特性の改善”, 第 22 回化学工学会学生発表会岡山大会, 岡山大学, M21, 2020.3.7.
- 8) 蔵重優果, 茂野交市: “粉末プロセッシングによる低温焼結アルミナセラミックスの焼成時間短縮化の検討”, 第 22 回化学工学会学生発表会岡山大会, 岡山大学, M16, 2020.3.7.

【学術誌】

- 9) Koichi Shigeno, Tadashi Asakawa, Yuto Kuraoka, Shinji Kaneko, Hirotaka Fujimori: “Low-temperature Sintering Mechanism, Dielectric, and Thermal Properties of CuO-TiO₂-Nb₂O₅-containing Al₂O₃ Ceramics Featuring Superior Thermal Conductivity”, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, Vol.44, Number 5, pp.203-210 (2019). 査読あり
- 10) Koichi Shigeno, Mana Tezuka: “Examination of non-shrinkage firing using low-temperature co-fired alumina containing a small quantity of Cu-Ti-Nb-Ag-O additive”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol.17, Issue 2, pp.713-721 (2020). 査読あり
- 11) Koichi Shigeno, Shinji Kaneko, Hajime Nakashima, Kenta Suenaga, Hirotaka Fujimori: “Low-Temperature Sintering of Gahnite Ceramics Using Cu-Nb-O Additives and Evaluation of Their Dielectric and Thermal Properties”, 現在投稿中.
- 12) Koichi Shigeno, Yuto Kuraoka, Tadashi Asakawa, Hirotaka Fujimori: “Sintering mechanism of “low-temperature co-fired alumina” featuring superior thermal conductivity”, 現在投稿中.
- 13) Koichi Shigeno, Moyuan Li, Hirotaka Fujimori: “Development of novel temperature stable Al₂O₃-TiO₂-based dielectric ceramics featuring superior thermal conductivity for LTCC applications”, 現在投稿中.