J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **73** (2026) 355-360
https://doi.org/10.2497/jjspm.26-00038
©2026 Japan Society of Powder and Powder Metallurgy

研究論文

強磁場配向および CaF_2 助剤の添加による透光性・高熱伝導 AlN 焼結体の創製

鈴木　達[1]*，今井　健人[2]，清野　肇[2]

[1] 物質・材料研究機構電子・光機能材料研究センター，〒305-0047 つくば市千現 1-2-1.
[2] 芝浦工業大学大学院，〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5.

Fabrication of Highly Thermally Conductive and Transparent AlN Ceramics by Magnetic Field Alignment and CaF_2 Sintering Additive

Tohru S. SUZUKI[1]*, Kento IMAI[2] and Hajime KIYONO[2]

[1]Research Center for Electronic and Optical Materials, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan.
[2]Graduate School, Shibaura Institute of Technology, 3-7-5 Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548, Japan.

Received July 12, 2026; Revised August 16, 2026; Accepted August 17, 2026; J-STAGE Advance Published date: August 27, 2026

ABSTRACT

In this study, transparent and highly thermally conductive AlN ceramics were fabricated by employing CaF_2 as a sintering aid and applying crystallographic alignment under a strong magnetic field. AlN and CaF_2 powders were dispersed in ethanol, consolidated by slip casting under a magnetic field, and densified by spark plasma sintering (SPS). The influence of CaF_2 additive content on densification, grain boundary phase formation, crystallographic orientation, grain size, as well as on the optical transmittance and thermal conductivity, was systematically investigated. Further improvement in transmittance and thermal conductivity was achieved by post-sintering heat treatment to remove the grain boundary phase. These results demonstrate the significance of the sintering additive and the optimization of the processing parameters to enhance the functionality of AlN ceramics.

KEY WORDS

orientation, magnetic field, sintering aid, thermal conductivity, transparency

1　緒　　言

近年，次世代パワーデバイスや高出力 LED パッケージなど，電子機器の高性能化・小型化にともない，優れた放熱特性と高い透光性を兼ね揃えた材料への需要が急速に増加している．特に中赤外線（MIR）ウィンドウや高性能放熱材料，半導体製造装置部材などの分野においては，従来材料を凌駕する特性の実現が求められている．このような要求に応えられる材料として，透光性と高熱伝導性を併せ持つアルミニウム窒化物（AlN）材料は，光学窓や MIR ウィンドウ，各種先端デバイスへの幅広い応用が期待されており，可視光から赤外光に至る広い波長領域で高い透過率と優れた熱伝導性を示し，さらに耐プラズマ性を持つことから，極めて有望な材料である[1]．

しかしながら，AlN の透光性焼結体の作製は難易度が高く，主な課題として焼結欠陥や粒界での複屈折散乱による光の減衰が挙げられる．焼結欠陥による散乱を抑制し高透光性を実現するためには緻密化が不可欠であり，難焼結材である AlN の緻密化には焼結助剤の利用が主流である．これまでに $Ca_3Al_2O_6$ 助剤を用いた常圧焼結[2,3]，CaF_2 や MgF_2 を用いた放電プラズマ焼結（SPS）による緻密化[4,5]，さらには AlN ナノ粒子を用いた SPS 緻密化などが報告されている[6]．

また，AlN は六方晶系の結晶構造であるため，多結晶焼結体では粒界において異なる結晶面が接することで屈折率に不連続が生じ，複屈折に起因する散乱が透光性を大きく低下させる．よって，結晶配向の制御によってこの複屈折による散乱を低減することは，AlN 焼結体の高透光化に有効な手段であると期待できる．近年，強磁場印加を利用したバルクセラミックスの結晶配向制御法が開発され[7-9]，透光性アルミナへの応用も報告されている[10]．強磁場での AlN への配向性付与に関しては，静磁場による a 軸配向[11]，回転磁場による c 軸

* Corresponding author, E-mail: suzuki.tohru@nims.go.jp
本論文は CC BY-NC-ND ライセンスによって許諾されています．
ライセンスの内容を知りたい方は，
https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.ja でご確認ください．

配向[12]が可能であることが示されており，透光性を有する配向AlNも報告されている[13]．

さらに，AlNの熱伝導性の向上には，焼結助剤の最適化，高純度・微粒化された原料粉末の選択，ならびに焼成雰囲気の制御が極めて重要であることが明らかになっている．まず，有効な焼結助剤の探索においてはアルカリ土類酸化物や希土類酸化物の添加が緻密化に有効であり，これらの助剤はAlN粒子表面のAl_2O_3との共晶反応により液相焼結を促進し，緻密な焼結体の作製を可能にすることが示されている[14]．また，高純度かつ微粒なAlN原料粉末の開発により，原料中の酸素含有量が大幅に低減されることで，AlN結晶内への酸素欠陥の導入が抑制され，それにより高い熱伝導性が実現されている[15]．さらに還元雰囲気下での高温焼成では，粒界相に含まれる酸素成分が主に窒化物や金属窒化物として分離・移動し，最終的には表面から除去される．この工程を経ることで，粒界部の絶縁相やフォノン散乱源が減少し，AlN本来の高熱伝導性発現が阻害されにくくなる．この還元雰囲気下での高温焼成を行うことで，粒界相に存在する酸素を除去でき，さらなる熱伝導向上が達成されている[16]．加えて，酸素欠陥の抑制するためのSPSと焼結助剤の組み合わせや[17]，多成分系助剤の導入による熱伝導性の向上[18]，さらにはCaF_2やYF_3などのフッ化物系助剤の添加による特性改善も報告されており[19]，焼結プロセスや添加物の最適化がAlN焼結体の高熱伝導化に大きく寄与することが示されている．

本研究では，CaF_2添加量を変化させた試料を強磁場中で配向制御することにより，CaF_2添加量が結晶配向性に及ぼす影響を系統的に評価し，さらに配向性およびCaF_2添加量がAlNの透光性・熱伝導性に及ぼす影響について検討した．

2　実験方法

原料粉末として，AlN粉末（トクヤマ製，Eグレード）と，遊星型ボールミルを用いて100 rpmで180分間粉砕しAlNよりも微細にしたCaF_2粉末（和光純薬工業製）を用いた．分散剤としてポリエチレンイミン（PEI，分子量10000）を，溶媒としてエタノールを使用し，スラリーを調製した．AlNの添加量は溶媒に対して30 vol%とし，CaF_2の添加量は0，1，2，3，5 wt%に設定した．各粉末を溶媒へ投入後，超音波ホモジナイザーを用いて10分間攪拌した．

親水性PTFE（四フッ化エチレン樹脂）製のメンブレンフィルター（メルク社製，孔径0.2 μm）を敷いた石膏モールド上に直径30 mmの円形型を設置し，ヘリウムフリー超伝導マグネット（JASTEC，JMTD-12T100NC5）のボアを水平方向にして12 Tの磁場を印加した状態で，円形型をセットした石膏モールドを30 rpmで回転させながらスリップキャストを実施した．磁場中スリップキャストにより得られた成形体は，冷間静水圧プレス（CIP）（日機装，CL10-55-40）で392 MPa，10分間加圧した．その後，500°C，1時間，大気中にて分散剤を焼失させた後，放電プラズマ焼結機（住友石炭鉱業株式会社，DR.SINTER SPS-1050）を用い，1800°C，保持時間10分，真空中で緻密化した．

熱伝導率測定のため，AlN焼結体を断面10 mm×10 mmの正方形に切り出し，ラップ研削で厚さ1.5 mmに調整した．両面をカーボンコーティングした試料を用いて熱伝導率測定装置（NETZSCH，LFA447）で熱伝導率を測定した．

全光線透過率測定のためには，断面10 mm×10 mmに切り出した試料をラップ研削で厚さ1.2 mmに調整し，両面を研磨後，鏡面仕上げを施した．透過率測定装置（SHIMADZU，SolidSpec-3700 DUV）を用い，波長240 nm～1600 nmの範囲で全光線透過率を測定した．

配向性評価はX線回折によるピーク強度からLotgering Factor（LF）を計算した．また，EBSD測定によりc軸の垂直方向に対する傾き分布を求めた．微構造観察にはSEMを使用した．

3　結果および考察

3.1 CaF_2添加と熱処理による微構造変化

まず原料粉末の状態について検討した．Fig. 1にはAlN原料粉末およびCaF_2原料，さらに粉砕後のCaF_2の外観写真を示す．AlNは凝集が見られるものの，単結晶粒子で構成されており，配向が可能であることが示唆される．一方，CaF_2は粉砕処理によってAlN粒子よりも微細化されており，焼結助剤として機能することが期待出来る．

Fig. 2には，CaF_2各添加量での無磁場成形および磁場中成形後のSPS緻密化試料の微構造を破面で示した．ほぼ全ての結晶粒が粒界破壊しており，CaF_2添加により粒界相が生成し，粒界割れが促進されていると考えられる．配向制御を

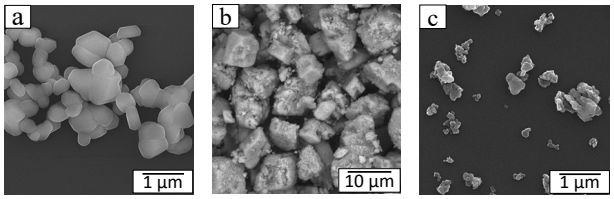


Fig. 1　SEM images of starting powder, (a) AlN, (b) raw CaF_2, (c) milled CaF_2.

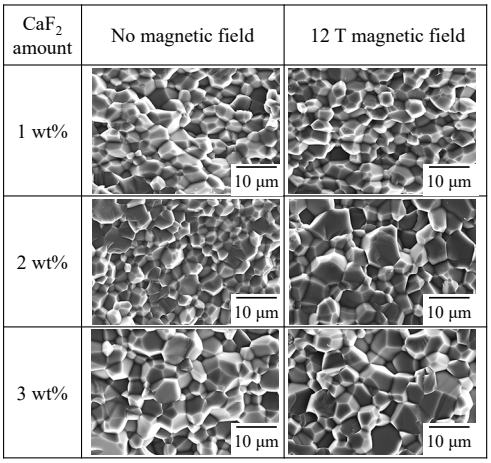


Fig. 2　SEM observation of fracture surface in random and textured AlN with various CaF_2 contents, densified by SPS at 1800°C.

行っても結晶粒の形態は等方的であり，異方的な粒成長は認められなかった．

Fig. 3 (a) は，CaF_2 を 3 wt% 添加し SPS により緻密化した AlN 試料の SEM による粒界観察像であり，明らかに粒界相が生成していることが確認された．Fig. 3 (c) に示す EDX 解析では粒界（Point 1）でのみ Ca Kα ピークが検出され，粒内（Point 2）では検出されなかったことから，助剤として使用した CaF_2 由来の Ca によって粒界相が形成されたと判断できる．この粒界相は透光性や熱伝導の低下要因となる可能性がある．そこで，窒素中 1800°C，保持時間 20 h の熱処理を施すことにより，粒界相の低減を試みた．Fig. 3 (b) に示した熱処理後の粒界観察結果では，Fig. 3 (a) と比べて明らかに粒界相の消失が確認され，SEM での分解能レベルにおいて粒界相が除去されていることが確認された．

ランダム体と配向体での熱処理後の微構造組織を Fig. 4 に破面で示した．熱処理前（Fig. 2）と比較すると，全体的に結晶粒径の増加が認められ，粒内破壊を示す結晶粒が増加している．この現象は，熱処理によってもともと存在していた粒界相（低強度相）が除去されたことで，粒界破壊が抑制され，代わって粒内での破壊が生じやすくなったことによると考えられる．また，ランダム体の方が配向体よりも粒内破壊の割合が多いことが観察された．

3.2 強磁場による結晶配向制御と評価

Fig. 5 には 3 wt%CaF_2 添加 AlN を 1800°C で SPS 緻密化した試料の EBSD による結晶方位マップを示す．磁場を印加していない試料 (a) では，種々の色の結晶粒が観察され方位がランダムであることがわかる．12 T の回転磁場中で成形した試料 (b) では，その RT 面（磁場回転方向と平行な面）において赤色の結晶粒が大部分を占め，0001 面が RT 面に集積していることが確認できる．すなわち磁場回転面に対して垂直方向に c 軸が配向していることが確認できる．

結晶方位マップから算出した c 軸傾き角度分布を示すことで配向性を評価した結果を Fig. 6 に示す．磁場を印加していない場合，c 軸の傾きは無指向性であったが，回転磁場を印加した試料では 50% 以上の結晶粒が垂直方向から 20 度以内の範囲に c 軸が配向していた．また，40 度以上 c 軸が傾いている結晶粒は 8% にとどまった．

さらに，ランダム体および c 軸配向体における粒界のミスオリエンテーション（結晶方位差）分布を EBSD 解析により

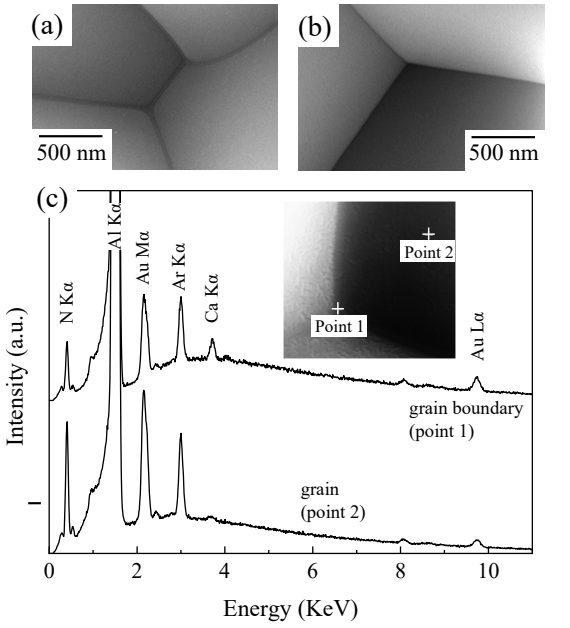


Fig. 3　Grain boundary observation: (a) before annealing, (b) after annealing at 1800°C for 20 h in N_2, and (c) EDX analysis at the grain boundary and within the grain.

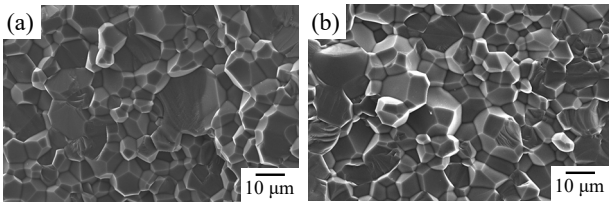


Fig. 4　SEM observation of (a) random and (b) textured AlN with 3 wt% CaF_2, densified by SPS at 1800°C and subsequently annealed at 1800°C for 20 h in N_2.

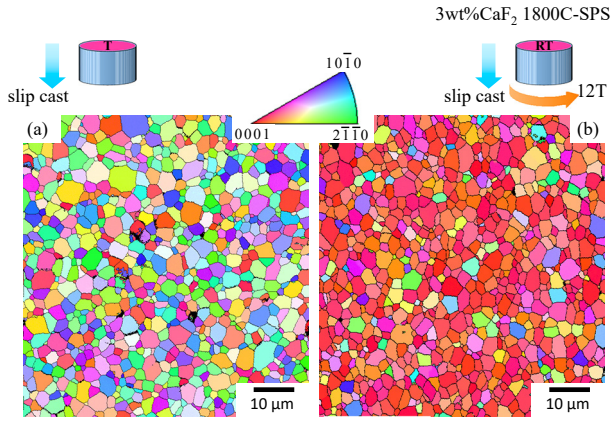


Fig. 5　EBSD orientation maps of AlN with 3 wt% CaF_2 sintered by SPS at 1800°C: (a) randomly oriented sample, (b) textured sample. Colors indicate crystallographic orientations according to the inverse pole figure (IPF) color code.

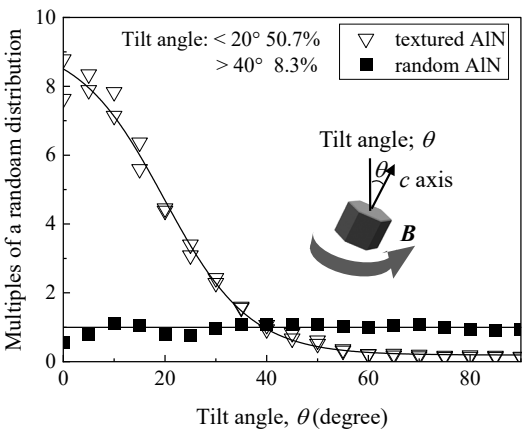


Fig. 6　Distribution of tilt angles between the c-axis and the vertical direction in AlN with 3 wt% CaF_2 sintered by SPS at 1800°C.

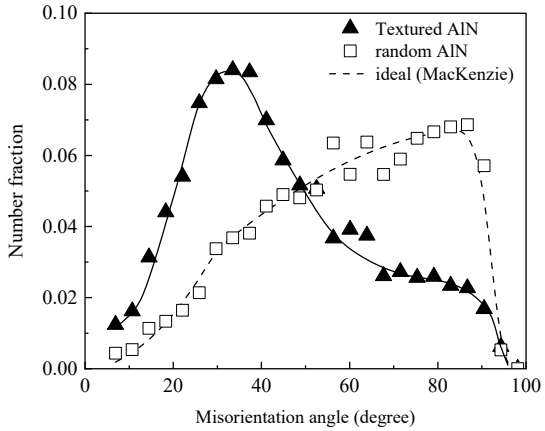


Fig. 7　Distribution of grain boundary misorientation angles in the textured and random AlN, densified by SPS at 1800°C.

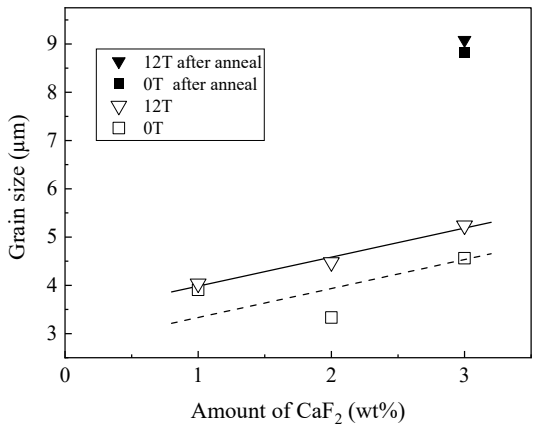


Fig. 8　Average grain as a function of CaF_2 content in AlN, densified by SPS at 1800°C.

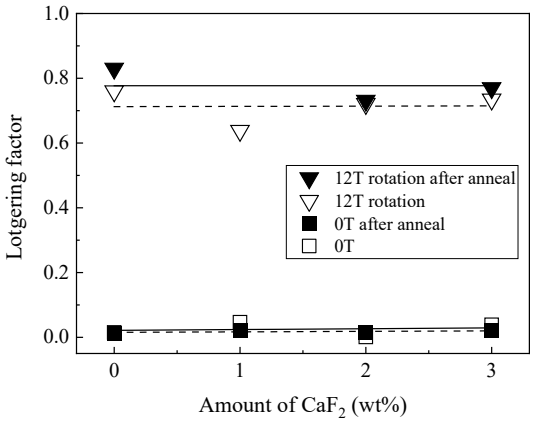


Fig. 9　Degree of crystallographic orientation (Lotgering factor) as a function of CaF_2 content in AlN sintered by SPS at 1800°C.

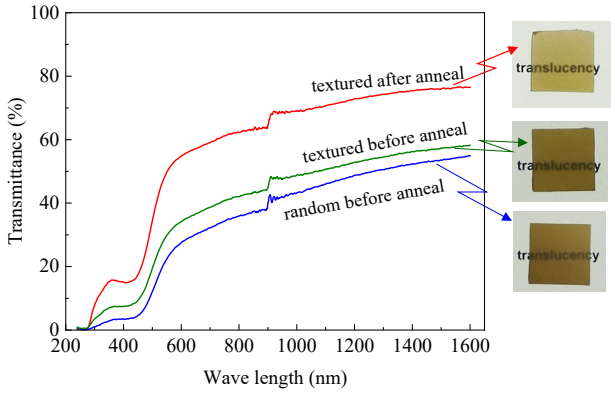


Fig. 10　Toal forward transmittance of random and textured AlN with 3 wt% CaF_2, densified by SPS at 1800°C.

算出し，Fig. 7 に示した．ランダム体ではミスオリエンテーションの分布が MacKenzie の理論分布とほぼ一致しているのに対し，配向体では隣接する結晶粒間の方位差が小さい粒界が増加しており，結晶配向制御の効果が現れている．一般に，低傾角粒界は高傾角粒界よりもエネルギー的に安定であり，強度が高くなる傾向があるが，本研究においてはランダム体で粒内破壊が多いことから，微視的な欠陥等の影響により粒内強度が粒界強度よりも相対的に低下している可能性が示唆される．熱処理後での粒成長後でもランダム体，c 軸配向体はともに等軸晶の結晶粒であり，異方的な粒成長は見られなかった．

Fig. 8 は CaF_2 添加量と組織粒径の関係を示している．ランダム体・配向体にかかわらず CaF_2 添加量が増えるとともに組織粒径が大きくなる傾向が認められた．Xiong らの報告[20]では，CaF_2 による粒成長の抑制が示されているが，今回の結果では逆に粒成長が促進された．焼結が促進されていることからも粒界での液相が拡散を助長していると考えられ，粒成長を促進したものと考えられる．また，c 軸配向した場合の方がランダム体よりもやや組織粒径が大きく，加えて熱処理により粒経の増大も確認された．

Fig. 9 には CaF_2 量が配向性に及ぼす影響を示す．CaF_2 の添加量に関わらず磁場を印加していない AlN 焼結体の LF 値は 0 付近，磁場印加した AlN 焼結体の LF 値は 0.7 付近でほぼ一定であり，配向性は CaF_2 の添加量に依存しないことが確認された．一方，熱処理により若干配向度が増加しており，これは粒成長の影響とみられる．本研究では CaF_2 の添加量が増えるにしたがって粒径は増加したが，配向度に変化は見られなかった．通常，磁場配向の場合には粒成長により配向度が向上するが[8]，Fig. 8 における CaF_2 により増加した粒径の違い程度では，配向性への顕著な影響はなく，熱処理による大きな粒成長時にのみ，その効果が確認された．

3.3 配向と粒界制御による透光性・熱伝導性

Fig. 10 には 3 wt%CaF_2 を添加して SPS での緻密化により透光性を付与した試料での全光線透過率曲線および各試料の外観写真を示す．ランダム AlN よりも配向している試料で明確に透光性が向上した．さらに 1800°C での熱処理により粒界相が取り除かれたことで，透過率が一層増加した．黄色みがかった着色が残存するが，これは酸素欠陥によるものだと考えられる[21]．

Fig. 11 には全光線透過率に対する CaF_2 添加量の依存性を

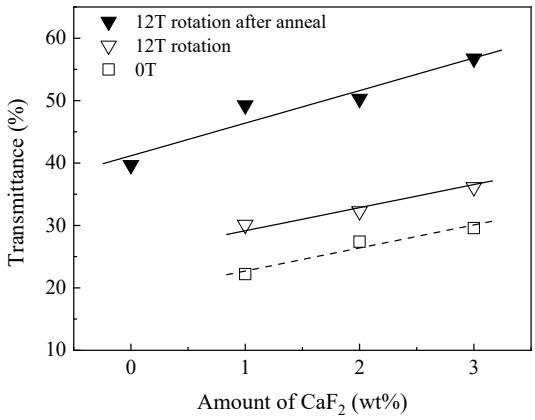


Fig. 11 Toal forward transmittance of random and textured AlN as a function of CaF_2 content, densified by SPS at 1800°C.

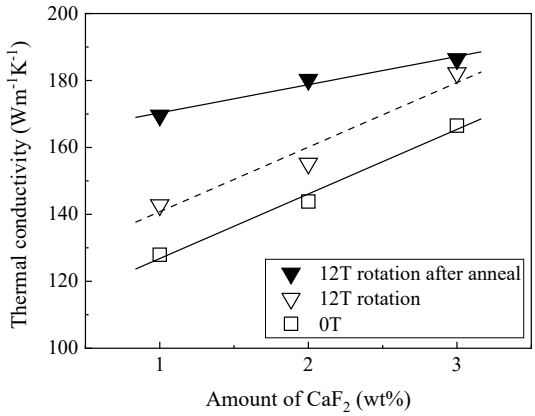


Fig. 12 Thermal conductivity of random and textured AlN as a function of CaF_2 content, densified by SPS at 1800°C.

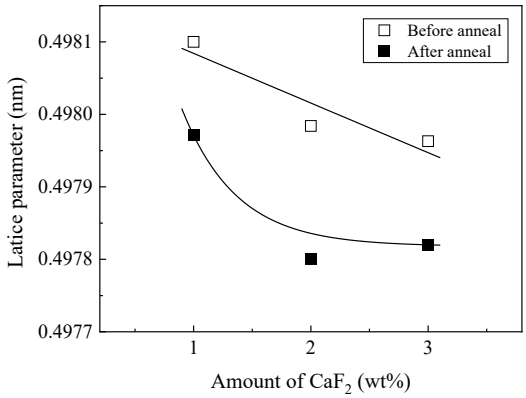


Fig. 13 Latice parameter of random AlN as a function of CaF_2 content before and after annealing at 1800°C for 20 h in N_2.

示した．CaF_2の添加量が増加するにつれ透光性が向上する傾向が明らかとなった．これはCaF_2添加による緻密化が焼結欠陥を減少させ，光散乱が抑制された結果である．また Fig. 10 でも言及したが c 軸配向とすることにより，さらなる透光性向上が得られている．AlN の結晶構造はウルツ鉱型の六方晶系であるため，結晶方位に依存した光学異方性が強く，ランダム体では結晶粒界で屈折率差に起因する複屈折による散乱の影響が大きく，緻密化出来ても透過性が劣化する．磁場配向により c 軸が整列した試料では粒界での屈折率不連続が最小化されることでその影響が小さくなり，透過率が向上している．さらに，熱処理前の試料では粒界相が存在し，この粒界により散乱が起きることで透過光が減少したが，熱処理により粒界相を低減させると，配向の効果に加えて，さらに透過率は改善した．

Fig. 12 には熱伝導性におよぼすCaF_2添加量の依存性を示した．配向体試料では熱伝導は c 軸配向方向に測定しており，c 軸方向の方がランダム体よりも高い熱伝導率を示した．また，粒界相の存在はフォノン散乱を誘起するため，熱伝導低下の大きな要因となる[22]．それゆえCaF_2由来の粒界相も同様に熱伝導の低下をもたらすが，熱処理によってこの粒界相を低減させることは，配向体においても熱伝導性向上に効果的であることが明らかとなった．単結晶 AlN の場合，室温以上での熱伝導率の結晶軸による違いは 5% 以下とされる一方[23]，本研究では粒界相の存在下でも，配向制御により約 10% の熱伝導率の向上が得られており，これは物質特性としての結晶方位での差以上の効果である．Y_2O_3助剤を用いた c 軸配向 AlN においても，c 軸方向で高い熱伝導率が得られることが示されている[12]．AlN の熱伝導性低下の原因の一つとして不純物酸素での欠陥が挙げられ[22]，配向による熱伝導特性の向上が物質特性以上となるのは，結晶方位による欠陥分布の異方性も寄与している可能性が示唆される．

Fig. 13 にはCaF_2添加量による c 軸格子定数の変化を示す．CaF_2の添加量が増加するにつれ，さらに熱処理を行うことにより格子定数は減少していることが確認された．特に，CaF_2を 2 wt% 添加して熱処理すると，格子定数は報告されている AlN の c 軸の下限値である 0.4978 nm に達しており，これは不純物として AlN 格子内に存在する酸素量が十分に低減していることを示唆している[17]．また，不純物酸素の減少は熱伝導率の向上に寄与することが知られている[16]．しかし，Fig. 12 に示されているように，熱伝導率はCaF_2を 3 wt% 添加された場合の方がさらに優れている．これは，2 wt% の添加時に粒内の酸素除去は達成されているものの，粒界相には酸素が残っている可能性があり，3 wt% になると粒成長が進むとともに，粒界に存在する酸素も系外に除去されるためと考えられる．AlN の熱伝導率は主にフォノン伝導に支配されるため，粒界や助剤由来の第二相，不純物によるフォノン散乱が抑制されることで，単結晶に近い高い熱伝導性が発現する．配向制御での結晶方位に起因する異方性に加え，粒界欠陥の低減が総合的に AlN 焼結体の熱伝導性向上へとつながったと考えられる．

4 結　　論

強磁場を用いて AlN の c 軸を一方向に配向させ，焼結助剤としてCaF_2を添加し SPS により緻密化を行うことで，優れた透光性を有する AlN 焼結体の作製に成功した．CaF_2の添加量を増加させることで緻密化が促進され，透光性および熱

伝導性の両特性が同時に向上することを確認した．さらに，1800°C 窒素雰囲気下での熱処理により，CaF_2 由来の粒界相を効果的に除去することで，透光性と熱伝導性を一層向上させることが出来ることを明らかにした．

本研究の成果により，AlN 焼結体の結晶配向と助剤量が特性に及ぼす影響を明らかにしたことで，光学デバイス等への応用が期待できる高機能材料設計指針を示した．また，CaF_2 助剤の適切な制御や高温熱処理条件の最適化による物性向上効果は，他の窒化物セラミックスや関連材料にも展開可能であると考えられる．

文　　献

1) Y. Kanechika: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **68** (2021) 511-519.
2) T. Honma, Y. Kuroki, T. Okamoto, M. Takata, Y. Kanechika, M. Azuma, H. Taniguchi: Ceram. Int., **34** (2008) 943-946.
3) S. Gangadharan, S. Basu, N. K. Oraon, U. Vanshika, Y. Natarajan: Int. J. Appl. Ceram. Tec., **23** (2025).
4) S. Bigotta, L. Galecki, A. Katz, J. Bohmler, S. Lemonnier, E. Barraud, A. Leriche, M. Eichhorn: Opt. Express, **26** (2018) 3435-3442.
5) T. Nishimura, N. Hirosaki: Adv. Appl. Ceram., **113** (2014) 89-93.
6) Y. Xiong, Z. Fu, Y. Wang, F. Quan: J. Mater. Sci., **41** (2006) 2537-2539.
7) T. S. Suzuki, Y. Sakka, K. Kitazawa: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **53** (2006) 479-487.
8) T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, Y. Sakka: Sci. Technol. Adv. Mat., **7** (2006) 356-364.
9) T. S. Suzuki: J. Ceram. Soc. Jpn., **128** (2020) 1005-1012.
10) T. Ashikaga, B.-N. Kim, H. Kiyono, T. S. Suzuki: J. Eur. Ceram. Soc., **38** (2018) 2735-2741.
11) T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, Y. Sakka: J. Eur. Ceram. Soc., **29** (2009) 2627-2633.
12) T. S. Suzuki, K. Kobayashi, T. Uchikoshi: Int. J. Appl. Ceram. Tec., **20** (2022) 718-724.
13) T. Wang, J. Xie, C. Chen, J. Fang, Y. Shi: Optical Materials: X, **14** (2022).
14) K. Watari: J. Ceram. Soc. Jpn., **109** (2001) S7-S16.
15) K. Baba, N. Shohata, M. Yonezawa: Appl. Phys. Lett., **54** (1989) 2309-2311.
16) H. Buhr, G. Müller, H. Wiggers, F. Aldinger, P. Foley, A. Roosen: J. Am. Ceram. Soc., **74** (2005) 718-723.
17) R. Kobayashi, Y. Moriya, M. Imamura, K. Oosawa, K. Oh-Ishi: J. Ceram. Soc. Jpn., **119** (2011) 291-294.
18) X. He, F. Ye, Z. Zhou, H. Zhang: J. Alloys Compd., **496** (2010) 413-417.
19) L. Qiao, H. Zhou, R. Fu: Ceram. Int., **29** (2003) 893-896.
20) Y. Xiong, Z. Y. Fu, H. Wang, Y. C. Wang, Q. J. Zhang: Materials Science and Engineering, B **123** (2005) 57-62.
21) M. Bickermann, B. M. Epelbaum, A. Winnacker: J. Cryst. Growth, **269** (2004) 432-442.
22) A. AlShaikhi, G. P. Srivastava: J. Appl. Phys., **103** (2008).
23) G. A. Slack, R. A. Tanzilli, R. O. Pohl, J. W. Vandersande: J. Phys. Chem. Solids, **48** (1987) 641-647.