Al(i-Bu)₃-NH₃ 系気相反応による AlN 微粉体の合成

槌田 潔・竹下幸俊・山根 昭*・加藤昭夫

(九州大学 工学部 応用化学科)
*東洋ストウファー・ケミカル(株)

Preparation of AlN Powders by Vapor Phase Reaction of Al(i-Bu)₃-NH₃ System

Kiyoshi TSUCHIDA, Yukitoshi TAKESHITA, Akira YAMANE* and Akio KATO

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyusyu University)
6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi 812
*Toyo Stauffer Chemical Co., Ltd.

Preparation of AlN powders by vapor phase reaction of Al(i-Bu)₃-NH₃ system was studied by using a flow method. Mixing temperature of Al(i-Bu)₃-H₂ and NH₃ streams was 200°C and reaction temperatures were 600°-1400°C. AlN powders produced were not crystalline at low temperatures, but became slightly crystalline at high temperature. Particle size of AlN powders decreased with an increase of reaction temperature (600°C: 0.034 μm, 1100°C: 0.025 μm, 1400°C: 0.017 μm). The carbon content in AlN powders was minimum at around 1200°C. Heat treatment of as-synthesized AlN powders in H₂-NH₃ (10:1 in mol) at 1400°C for 2 h decreased impurity oxygen and carbon from 18.8 wt% to 4.5 wt% and from 1.2 wt% to 0.6 wt% respectively. Crystallization of as-synthesized AlN powders by heat-treatment in the same atmosphere was appreciable above 1200°C, and heat treatment at 1400°C gave well crystallized AlN powders. Heat-treated AlN powders having the average particle size of 0.03 μm densified to 90% theoretical without sintering aid by firing at 2000°C for 1 h under N₂ of 10 kg/cm².

[Received May 28, 1987; Accepted August 25, 1987]

Key-words: AlN, Vapor phase reaction, Triisobutyl aluminum

1. 緒 言

窒化アルミニウム(以下 AlN と略す)は高い熱伝導性と電気絶縁性を持ち、熱膨張率は Si に近い値を示す¹⁾。このため、半導体実装用の新しい放熱基板等の新しい電子材料として注目されている。更に、AlN は原料や、焼結方法の選択により透光性のセラミックスともなり、その点でも注目されている²⁾。

AlN 粉体は金属アルミニウムの窒化法、アルミナ還元法、気相反応(CVD)法、プラズマ法、AlCl₃・NH₃や(NH₄)₃AlF₆の熱分解等種々の方法で合成が試みられている³⁾。

本研究では、高純度で均一な AlN 微粉体を得ることを目的とし、トリイソブチルアルミニウム(Al(i-Bu)₃)-アンモニア(NH₃)系気相反応により AlN 微粉体を合成し、反応条件と生成粉体の粒子形状、結晶性等との関係について検討した。

2. 実 験

H₂(宇島酸素水素製, 99.99%), N₂(大阪酸素製, 99.99%)は活性化銅カラムを通して脱酸素を行った後、液体窒素トラップで脱水、乾燥して使用した。トリイソブチルアルミニウム(Al(i-Bu)₃, 東洋ストウファー・ケミカル製, 97.1%), NH₃(製鐵化学製, 99.999%)は市販品をそ

のまま用いた。

AlN の合成装置を図 1 に示す。Al(i-Bu)₃(以下 TiB-AL と略す)は 60°C に保持した蒸発器から H₂ ガスをキャリアとして反応管に導入した。TiBAL の飽和率は約 40% であった。導入した TiBAL は別に導入した NH₃ ガスと混合、反応させた。反応条件を次に示す。

反応温度 600°-1400°C

TiBAL-NH₃ 混合温度 200°C

[TiBAL]:[NH₃]:[H₂] = 1:100:1000(in mol)

ガス総流量 1100 ml/min

生成粉体は連結したフラスコで捕集した。収率はフラスコ内と反応管内の生成粉体を合わせて 30~70% であ

Fig. 1. Apparatus for synthesis of AlN powders.
1: Alumina reaction tube ($\phi=22$ mm I. D.),
2: Electric furnace,
3: Thermocouple (Pt/Rh(6%)-Pt/Rh(30%)),
4: Ribbon heater

た。生成粉体を N_2 中と H_2-NH_3 混合ガス中で熱処理し、雰囲気及び熱処理温度の効果について調べた。生成粉体、熱処理粉体の同定、観察には X 線回折計及び透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた。また、不純物炭素量は燃焼法により求め、窒素及び酸素量は Leco, TC 136 によって求めた。

熱処理粉体の焼結実験を行った。焼結は助剤無添加で行った。熱処理粉体を直径 16mm の金型にいれ、一軸、 $10\text{kg}/\text{cm}^2$ で成形し、次いで $300\text{kg}/\text{cm}^2$ で 15 秒間ラバープレスした。焼結は成形体を BN るつばに入れ BN 粉で覆い、 N_2 ($10\text{kg}/\text{cm}^2$)、 2000°C で 1 時間行った。焼結体破断面の観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 生成粉体の形態

図2に生成粉体の X 線回折図の反応温度による変化を示す。生成粉体は反応温度が低温のとき非晶質であったが、高温になると次第に結晶性を示し、 1400°C では結晶性はあまり良くないものの AlN の生成が確認できた。生成粉体の TEM 写真を図3に示す。生成粉体は球状

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of as-synthesized powders.

粒子からなり粒径は比較的均一であった。生成粉体の粒子径は反応温度の上昇とともに減少した (600°C : $0.034\ \mu\text{m}$, 1100°C : $0.025\ \mu\text{m}$, 1400°C : $0.017\ \mu\text{m}$)。

3.2 生成粉体の炭素含有量

生成粉体中の不純物炭素の含有量と反応温度との関係を図4に示す。 1200°C 付近で炭素量は最小となった。

TiBAL は熱分解によって金属 Al と炭化水素に解離する性質がある⁴⁾。実際、水素中、 300°C では金属 Al の析出が認められたが、 200°C では金属 Al の析出は起こらなかった。したがって、本実験のように TiBAL と NH_3 を 200°C で混合する場合、まず (1) 式のように両者の付加物が生成する。次にこれが反応管の高温部へ移動したとき (2) 式のように分解し AlN 粒子を生成すると思われる。

図4の結果は上記の AlN の生成過程から説明できる。反応温度が 1200°C より低下すると炭素量が増加するのは付加物 $(i-C_4H_9)_3Al \cdot NH_3$ の AlN への分解が不完全で含炭素基が残存するためと考えられる。一方高温側で炭素量が増加するのは副生炭化水素の熱分解により遊離炭素が析出するためと考えられる。

3.3 生成粉体の熱処理

生成粉体は炭素のほかに不純物として多量の酸素 (18.8 wt%) を含んでいた。これは生成粉体が空気中で

Fig. 4. Effect of reaction temperature on carbon content of as-synthesized powders.

Fig. 3. TEM photograph of as-synthesized powders (bar= $0.1\ \mu\text{m}$).

	(a)	(b)	(c)
Reaction temperature ($^\circ\text{C}$)	600	1100	1400
Average particle size (μm)	0.034	0.025	0.017

の取扱い中に酸化されたためと考えられる。不純物炭素及び酸素の除去を目的として 1400°C で熱処理を行った。熱処理には 1100°C で合成した粉体を用いた。 N_2 中で熱処理したものには酸窒化合物や、 α -アルミナの生成が見られ、酸素が除去できなかった (図 5)。一方 H_2 - NH_3 (10:1 in mol) 混合ガス中で熱処理したものは、X 線回折では AlN 以外の X 線回折線は認められなかつ

Fig. 5. Effect of heat-treatment atmosphere on impurities (1400°C , 2 h).

Fig. 6. Effect of heat-treatment temperature on crystallization of as-synthesized powders.

た。この H_2 - NH_3 混合ガス中、 1400°C 、2 時間の熱処理により AlN 中の不純物酸素量は 18.8 wt% から 4.5 wt% へ減少し、炭素量は 1.2 wt% から 0.6 wt% へと減小した。雰囲気中に還元性ガスをを用いたことにより、酸素は H_2O 、炭素は CH_4 として除去されと考えられる。

1100°C で合成した粉体を H_2 - NH_3 (10:1 in mol) 混合ガス中で、熱処理温度を変化させた場合の熱処理粉体の X 線回折図の変化を図 6 に示す。 1200°C ではあまり結晶性が良くないが 1400°C ではかなり結晶性が良くなることが分かった。図 7 に示すように、熱処理粉体は球状粒子からなり一部合体はみられるが粒子径はかなり均一であった。

3.4 焼 結

本研究で合成した次の試料の焼結性を調べた。

合成温度	1100°C
熱処理温度	1400°C (H_2 - NH_3 中, 2 h)
平均粒径	$0.03 \mu\text{m}$

Fig. 8. SEM photograph of fracture surface of sintered body (Relative density: 90%).

Fig. 7. TEM photograph of heat treated powders (bar= $0.1 \mu\text{m}$).

Sample: AlN powders synthesized at 1400°C ,
Heat treatment condition: H_2 - NH_3 (10 vol%), 30 min

	(a)	(b)	(c)
Heat treatment temperature ($^{\circ}\text{C}$)	1200	1400	1500
Average particle size (μm)	0.020	0.031	0.045

化学組成 (wt%) N : 27.9, O : 4.5, C : 0.6
本研究の AlN 粉体からの焼結体の相対密度は 90% であった。一方、同一条件下での焼結で Al_2O_3 の還元窒化法あるいは Al の窒化法で製造した市販品 AlN ($1\sim 3\ \mu\text{m}$, $\text{O}_2 : 1\sim 2\ \text{wt}\%$) からの焼結体の相対密度は 63~68% で、本研究の超微粉体が焼結活性であることが分かった。焼結体破断面の SEM 写真を図 8 に示す。粒子はかなり成長しているが、気孔は粒界にとどまっている。

4. まとめ

気相反応法によって粒径が小さく均一な AlN 超微粉

体を製造することができることが分かった。しかし、超微粉体で表面積が大きいため表面酸化に基づくと考えられる不純物酸素量が 4.5wt% と多く、これを減少させることが今後の課題である。

文 献

- 1) 篠崎和夫, 柘植章彦, セラミックス, 21, 1130-35(1986).
- 2) N. Kuramoto and H. Taniguchi, *J. Mater. Sci. Lett.*, 3, 471-74 (1984).
- 3) 倉元信行, セラミックス, 22, 29-34 (1987).
- 4) 大石克嘉, 谷 保雄, 第 33 回応用物理学関係連合講演会予稿集, 715 (1986).