表面を酸化したアルミニウム粉を原料とした窒化アルミニウムの作製

伊藤 滋・江波戸一郎・福井英夫・小浦延幸・米田 登

東京理科大学理工学部工業化学科, 278 千葉県野田市山崎 2641

Preparation of Aluminum Nitride Using Slightly Oxidized Al Powders

Shigeru ITO, Ichiro EBATO, Hideo FUKUI, Nobuyuki KOURA and Noboru YONEDA

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo,
2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278

[Received June 19, 1991; Accepted December 19, 1991]

In nitriding of aluminum powders, several methods have been suggested for preventing the aggregation of melted particles of aluminum. In this study, the surface of aluminum particles was covered with hydroxide layers. Using the aluminum powders containing more than 1 wt% oxygen, the nitridation reaction was completed successfully at 900°C for 2 h. However, the aluminum powders containing less than 1 wt% oxygen did not react with nitrogen, because of aggregation of aluminum particles. When the oxygen content in aluminum powder was 1 wt%, the highest conversion of 98.9% was obtained and the oxygen content in the product: AlN was 1.3 wt%. Since the nitriding proceeded rapidly at 900°C, the products sintered strongly by the heat of reaction. In order to decrease the nitriding rate, the nitrogen gas was diluted with argon gas. The product obtained by using diluted nitrogen gas was very easy to grind. The preferable concentration of nitrogen was 90%, considering the conversion and the grindability.

Key-words: Aluminum, Nitriding, Aluminum nitride, Whisker, Oxidation, Grindability

1. 緒 言

窒化アルミニウム (AlN) の焼結体は、アルミニウム、そのほかの熔融金属に対する高温耐食性が高いので金属溶融るつば材、そのほか金属製錬工業などの分野に応用されてきた¹⁾。最近では特に、この物質の高い熱伝導率と電気的絶縁性によって IC, LSI 用基板材料としての用途が期待され、積極的な研究が進められている²⁾。この AlN の製造法の一つとして、Al を直接窒化する方法が知られている³⁾。この方法は装置が比較的簡単で、多量の製造が可能であることから工業上広く用いられる。しかし、この方法では一回の操作で Al を 100% 窒化することは難しい。それは、Al の窒化温度が融点以上のため Al の融解により窒化より先に Al の塊ができてしまい、以後の窒化がほとんど起こらなくなるからである⁴⁾。そこで、現実にはいろいろな工夫がなされている。例えば Al 粒子同士の融着を避けるために AlN 粉を加えて窒化し、更に窒化率を上げるために粉碎、窒化の工程を繰り返す等の方法がとられている。そのため、得られる AlN 粉末のコストは高くなる。

他方、著者らの実験によると、比較的古い Al 粉末を窒素と反応させると一回の操作で窒化は完了してしまう。これは、Al 粉の表面に生成した酸化被膜が加熱時の Al 粉の融着を防ぐためと考えられる。この考えが正しければ、この酸化被膜はかなり薄くても良いはずである。そこで、本研究では Al 粉の表面をわずかに酸化することにより、効率よく窒化を行うことを試みた。そして一回の操作で窒化を完了させるための最小の酸化量を求めると同時に、N₂ 濃度、窒化温度の検討、生成物の形状観察を行った。

2. 実験方法

原料粉として東洋アルミニウム製 Al 粉末 (AH-2505, 純度 99.998%, Fe: 0.005%, Cu: 0.002%, Si: 0.009%, 平均粒径 26 μm) を使用した。また、これを窒化するための N₂ ガスとしては純度 99.9995% (O₂ < 1.0 ppm, CO₂ < 1.0 ppm) のものを用いた。

まず、Al 粉末の粒子表面を次の方法により酸化した。Al 粉末 50 g を 40°~90°C の所定の温度に保った蒸留水 400 ml 中に入れ、1~70 分間かくはんした。ついで、この中に水を入れて急冷することにより酸化反応を停止させ、ただちに吸引濾過した。この Al 粉末をメタノールで洗浄し水分を除去した後、再び吸引濾過し、室温で 24 時間乾燥した。表面酸化を行った原料粉末 20 g をステンレス反応管 (長さ 10.0 cm, 内径 2.7 cm) に充填し図 1 に示すようにして炉心管内にセットした。系内を N₂ ガス (800 ml/min) で 1 時間置換した後、N₂ ガスを 800 ml/min の速度で供給しながら昇温し (15°C/min), 急激に反応が始まる 900°C で 2 時間窒化した。なお、900°C で反応が始まると試料は急激に窒素を吸引するため、緩衝用としてゴム製のガス採取袋を系内につないだ。

得られた生成物について含有窒素の分析を、セミケルダール法⁵⁾を用いて行った。更に原料及び生成物中の酸素量を非分散赤外吸収法 (測定機器: 堀場製作所製, EMGA-2800) により測定した。また、粉末 X 線回折法により生成相の同定を行い、走査型電子顕微鏡 (SEM) により原料粉末の表面状態、及び粉碎前の生成物の微構造を観察した。

Fig. 1. Schematic of nitriding apparatus.

3. 結果及び考察

3.1 表面処理した Al 粉末粒子の表面状態

図2に酸化処理した Al 粉末の表面の SEM 写真を示す。水との反応前、粒子表面は滑らかであったが (図2(a)), 反応後の粒子表面 (図2(b)~(d)) には小さな粒子が生じ、これは水との反応時間が長くなるにつれて Al 粉末表面を覆うようになった。また、90°C、3時間という比較的高温で長時間、水と反応させた Al 粉末を X 線回折法により同定すると、Al のほかに $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Bayerite) が検出された。一般に、Al の粉末は水と反応し結晶性の $\text{Al}(\text{OH})_3$ が無定形の Al_2O_3 になるとされている⁶⁾。このことから、Al 粉末表面の小さな粒子状の物質は $\text{Al}(\text{OH})_3$ であると思われる。この $\text{Al}(\text{OH})_3$ は加熱により容易に脱水され Al_2O_3 になる。更に、 Al_2O_3 は融点が2050°C⁷⁾の安定な物質であるので個々の Al 粒子は加熱されても Al_2O_3 に隔てられて、融着しにくくなると予想される。

3.2 表面処理した Al 粉の窒化率

図3には Al 粉の窒化率を酸化処理時間に対して示す。なお、反応条件は N_2 流量800 ml/min, 反応温度900°C,

Fig. 2. SEM images of Al powder treated with H_2O at 90°C.

Fig. 3. Relation between conversion to AlN and oxidation time of Al powder in water.

反応時間2hである。50°Cの水を用いた場合、30分までの酸化処理で得られた Al 粉は、これを窒化しようとしたとき、Al 粒子同士が融着してしまいほとんど窒化されなかった。しかし、30分の酸化処理を行うと、Al 粒子は融着しない程度に酸化され、一回の窒化操作ではほぼ100%の窒化率を得ることができた。そして、更に酸化処理すると窒化率は徐々に悪くなった。同様に70°Cの水では5分、90°Cの水では1分の酸化処理により一回の操作で100%近い窒化率が得られた。また、40°Cの水では70分まで酸化処理しても Al 粒子同士が融着し、窒化はほとんど起こらなかった。これは水温が低すぎて、Al 粉の粒子表面の酸化が十分進まなかったためと考えられる。

3.3 Al 粒子の最適酸化量

Al 粒子を覆っている酸化膜は薄ければ薄いほど、生成物中の酸素量が減るので好ましい。しかしあまり薄すぎると融着が起こって窒化は進まなくなる。そこで、次に Al 粉末がどの程度まで酸化されると一回の操作で高い窒化率が得られるかについて検討する。図4は、図3の窒化率を酸化処理 Al 粉中の酸素量に対して示したものである。これより、酸化処理条件にかかわらず原料 Al 中の酸素量が約1 wt%のとき最も高い窒化率を示すことが分かる。これは、Al 粒子を粒径26 μm の球であると仮定すると、Al 粒子の回りに約300 Å の $\text{Al}(\text{OH})_3$ の膜ができていたことに相当し、このとき最大窒化率98.9%が得られたことになる。また、Al 粉中の酸素が1 wt%より増加していくにつれて窒化率はゆるやかに低下した。これは Al 粉中の酸素がそのまま生成物中に残るためと考えられる。このことを確かめるために、生成物中の酸素量を測定し、これらを図5に原料 Al 粉中の酸素量に対して示す。Al 粉中の酸素がそのまま生成物中に Al_2O_3 として残ったと仮定し、生成物中の酸素量を計算すると図中の点線になる。点線と実線は良く一致しており、生成物中には、原料 Al 粉中の酸素がそのまま残っていることが確かめられた。

次に、Al 粒子表面に生成した Bayerite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が窒化によってどのように変化するかについて述べる。3.1

Fig. 4. Relation between conversion to AlN and oxygen content in raw material.

Fig. 5. Relation between oxygen content in product and oxygen content in raw material. Dotted line was calculated assuming that oxygen in the raw material remained in product.

節に述べた90°Cで3時間水と反応させ、多量にアルミナ水和物を生成させた粉末を実際に900°Cで2時間窒化したところ、AlNの他に未知のピークが現れ、 Al_2O_3 に対応したピークは認められなかった。Ar中で加熱したときは900°Cで $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が得られることから、実際の窒化の際の酸素原子の挙動は複雑であると思われる。

以上、Al粉を1 wt%酸化しておくとも最も高い窒化率が得られることが分かった。しかし、1 wt%より少しでも少ないと融着が起きてしまうので、工業的には、2 wt%程度酸化しておくことが妥当であろう。なお、Miyashiroら⁸⁾によれば酸素含有量2 wt%でも Y_2O_3 を3 wt%添加して常圧焼結(1900°C, 2 h)した場合、約110 W/mkの熱伝導率を持つAlNセラミックスが得られるとある。

3.4 表面酸化処理 Al 粉の窒化の過程

次に反応時間と窒化率の関係について調べた。原料Al粉としては先に良好な結果の得られた90°Cの水で1分間酸化処理したもの(酸素含有量: 1 wt%)を用いた。反応条件は先と同様、 N_2 流量800 ml/min、反応温度900°Cと

した。このとき、試料内部に熱電対を挿入し、窒化の際の試料内部の温度を測定した。図6に窒化率と反応管内の温度を反応時間に対してそれぞれ示す。窒化は昇温完了直前から急激に進み、それから2時間後にはほとんどすべてのAl粉が窒化された。そして、この窒化が急激に起こったときは(約1時間後)、反応管内の温度も急激に上がり、900°Cで電気炉を制御しているにもかかわらず試料内部は1400°C以上にもなっていた。熱電対にかなりの熱を奪われていることを考慮すると実際の温度、特に局所的な温度は更に高いものと思われる。また、このとき800 ml/minで N_2 ガスを供給しているにもかかわらず、系内に取り付けた緩衝用のガス採取袋は収縮し、急激に N_2 ガスが吸収された。このように急激に反応が起こったのは、Al粉末が融着しないで窒化するので、その反応熱によって窒化の速度が更に増加したためと思われる。

3.5 窒素濃度が生成物の形状に及ぼす影響

100%の N_2 ガスを用いて得られる上述の生成物は固く焼結しており、非常に粉碎しにくかった。これは反応が急激に起こるため、その反応熱によりAlNが焼結してしまったためと思われる。そこで、次に N_2 ガスをArガスで希釈し、反応速度を遅くしてAlNを生成させることを試みた。すなわち、 N_2 ガスとArガスの混合ガス(N_2 濃度: 100, 70, 50, 30%)を1 l/minで供給し、反応温度900~1300°C、反応時間0.5~5 hの条件で窒化を行った。表1には窒化率に及ぼす反応ガス濃度の影響を示す。 N_2 濃度を50%と薄くした場合には、900°C、2時間では45%程度の窒化しか起こらなかった。このとき、試料内部の温度も熱電対によって測定したところ、1140°Cまでしか上がらなかった。更に反応温度を1300°Cまで上げて窒化率は84%までしか増加しなかった。この濃度で窒化率を90%以上にするには5時間を要した。このように N_2 濃度を下げると反応速度は遅くなった。 N_2 濃度を下げたときの生成物を実際に乳鉢で粉碎してみたところ、すべて N_2 濃度100%の生成物よりも明らかに粉碎しやすくなっていた。図7に生成物のSEM写真を示す。図7(a)は N_2 濃度100%の場合で、粒子が密に焼結し合った状態が観察できる。これに対して、 N_2 濃度50%の場合(b)には生成物はほとんどが針状の物質からなっていた。すなわち、 N_2 ガスをArガスで希釈した場合の生成物が粉碎しやすかった。

Fig. 6. Nitriding process and temperature in the reactor. Oxygen contents of Al powder: 1 wt%.

Fig. 7. SEM images of AlN obtained under different N₂ concentrations. (a) Reaction temperature : 900°C, reaction time : 2 h, conversion to AlN : 98%. (b) Reaction temperature : 1300°C, reaction time : 5 h, conversion to AlN : 94%.

のは比較的ゆっくりした反応により温度の上昇が抑えられ、AlN 同士の焼結が妨げられただけでなく、針状の物質が生成していたことが原因と考えられる。AlN の生成の際の針状晶の生成については、一般に次のようなことがいわれている。堀田らは⁹⁾ Al の蒸気と N₂ ガスが気相反応すると針状晶が生成すると述べている。また、平井らは¹⁰⁾ AlN ウィスカーの生成機構として、Al₂O 蒸気が AlN に還元窒化されて一定の結晶方位に成長すると考えている。また実際に、加藤らは¹¹⁾ Al の蒸気と N₂ からの AlN 結晶成長を行い針状晶を作製している。これらのことから、この場合にも Al の蒸気や Al₂O などの気体種が生成し、これが気相で N₂ ガスと反応して針状晶が生成したと考えられる。

次に表 1 に示したように、N₂ 濃度 100% の場合には、2 時間の窒化で窒化率は 98% となったが、Ar ガスで希釈した N₂ 濃度 70% の場合には 5 時間の窒化で窒化率は 94% 程度と低くなった。これについては、AlN が 700°~1200°C で空気、水蒸気中で酸化される¹²⁾ ことから、使用している Ar ガス中に含まれる微量の酸素、あるいは水が原因と考えられる。実際に、Ar ガスの影響を確かめるため、N₂ 濃度 100%、900°C で 2 時間窒化したものに（ここで窒化率は 98.9% になっている）引きつづき 900°C で Ar ガスで希釈した N₂ 濃度 50% のガスを送り込んだところ、生成物は窒化率が 95% に低下した。

Table 1. Effect of N₂ concentration on conversion to AlN(%).

Reaction Temperature (°C)	After 2hr				After 5hr			
	N ₂ (%)				N ₂ (%)			
	100	70	50	30	100	70	50	30
900	98	76	45	-	98	94	85	-
1100	-	82	58	34	-	94	91	40
1200	-	86	74	54	-	94	93	71
1300	98	93	84	71	98	94	94	87

更に Ar ガスは比較的高価であるので Ar ガスの使用量を更に少なくして Al を窒化したところ、N₂ 濃度 90% 程度までは粉碎性の良い生成物が得られた。また、このとき窒化率 97.5% になった。このことから、実際には、10% の Ar ガスで希釈した N₂ ガスを反応ガスに用いるのがよいであろう。

最後に、熱伝導率を測定した。上で得られた AlN（酸化率 1 wt%、N₂ 濃度 100%、反応温度 900°C、反応時間 2 h、窒化率 98.9%）に 5 wt% の Y₂O₃ を添加して、1850°C で 3 時間常圧焼結したところ、得られた焼結体の熱伝導率は 92 W/mk となった。

4. 結 言

Al 粉を効率よく窒素と反応させるため、その粒子表面をわずかに酸化して Al 粒子同士の融着を防ぐことを考えた。結果を以下にまとめる。

(1) Al 粒子を温水により酸化すると、粒子表面は Al(OH)₃ で覆われた。この Al(OH)₃ は、窒化の際の加熱により脱水されて Al₂O₃ になると考えられた。

(2) 得られた表面酸化 Al 粉を N₂ ガスと反応させたところ、原料 Al 粉中の酸素量が 1 wt% 未満のときは Al 粒子が融着して窒化はほとんど起こらなかったが、酸素量 1 wt% 以上まで酸化した場合には一回の窒化操作でほぼ 100% 窒化することが分かった。更に、最も高い窒化率が得られたのは、温水中における酸化条件にかかわらず、原料 Al 中の酸素量が約 1 wt% の場合で、このとき窒化率 (98.9%) が得られた (反応温度 900°C、反応時間 2 h、N₂ 濃度 100%)。

(3) 原料 Al 中の酸素は生成物中にそのまま残ってしまうため、原料 Al 中の酸素量が約 1 wt% より多くなるにつれて窒化率は低下した。

(4) 反応ガスとして濃度 100% の N₂ ガスを用いた場合には、窒化温度 (900°C) に達すると急激に Al の窒化反応が起こり、15 分ほどで反応率は約 80% に達した。この際の急激な発熱により生成物は、固く焼結して粉碎しにくかった。

(5) 窒化反応を遅くして焼結しにくくするため、N₂ ガスを Ar ガスで薄めたところ、生成物は非常に粉碎しやすくなった。更に、この際の生成物はかなりの部分が針状の

物質からなっていた。また、粉碎性を上げるための Ar ガスの添加量は10%程度で良いことが分かった。

(1988年5月日本セラミックス年会発表)

謝 辞 本研究における Al 粉の提供、ならびに酸素分析に際しては、東洋アルミニウム(株)の協力を受けました。記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) 松尾重友, 堀田憲康, 西脇勇二, 窯協, **83**, 490-96 (1975).
- 2) 堀田憲康, 木村勇夫, 築野章人, 齋藤夏風, 松尾重友, 窯協, **95**, 136-39 (1987).
- 3) 倉元信行, セラミックス, **22**, 29-34 (1987).
- 4) P. T. B. Shaffer, J. R. Schorr and R. L. Hexemer, Jr., *Ceram. Ind.*, **132**, 25-27 (1989).
- 5) 「化学大辞典, 3」, 共立出版 (1962) pp. 407-08.
- 6) A. P. Lyashko, A. A. Medvinskii, G. G. Saveliev, A. P. Iliin and N. A. Yavorovskii, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **37**, 139 (1988).
- 7) 「化学便覧基礎編, I」, 丸善 (1984) p. 104.
- 8) F. Miyashiro, N. Iwase, A. Tuge, F. Ueno, N. Nakahasi and T. Takahasi, *IEEE Trans. C. H. M. T.*, **13**, 313-19 (1990).
- 9) 堀田憲康, 木村勇夫, 築野章人, 齋藤夏風, 松尾重友, 窯協, **95**, 136-39 (1987).
- 10) 平井伸治, 三輪哲也, 岩田 努, 小澤正義, 片山 博, 日本金属学会誌, **53**, 1035-40 (1989).
- 11) 加藤昭夫, 友田勝彦, 日化, **1972**, 2344-48.
- 12) T. Sato, K. Haryu, T. Endo and M. Shimada, *J. Mater. Sci.*, **22**, 2277-80 (1987).