アルミニウム多核錯体よりの AlN 粉末合成における炭素の影響

橋本 登・余田浩好・野村一夫*・出来成人**

松下電工(株)材料開発研究所, 571 門真市門真 1048

*松下電工(株)評価技術センター, 571 門真市門真 1048

**神戸大学工学部工業化学科, 657 神戸市灘区六甲台町

Influence of Carbon Source on the Synthesis of AlN Powder from Aluminum Polynuclear Complexes

Noboru HASHIMOTO, Hiroyoshi YODEN, Kazuo NOMURA* and Shigehito DEKI**

Material Research and Development Laboratory, Matsushita Electric Works Ltd., 1048, Kadoma-shi, Osaka 571

*Evaluation and Reliability Technology Center, Matsushita Electric Works Ltd., 1048, Kadoma-shi, Osaka 571

**Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kobe University, Rokkodai-cho, Nada-ku, Kobe-shi 657

[Received March 2, 1991; Accepted May 23, 1991]

Effect of carbon on the synthesis of AlN powder from aluminum polynuclear complexes was investigated. Aqueous solutions of basic aluminum chloride and glucose were used as starting materials. C/Al molar ratio was varied to investigate the effect on the reactivity of nitridation and particle size of synthesized AlN powder. The structure of the solution was investigated by ^{27}Al and ^{13}C -NMR spectroscopy. It was found that reactivity of nitridation took a maximum value at 1.8-2.0 of C/Al molar ratio and thereafter decreased gradually. This indicates that excess carbon inhibits the transportation of reaction gases at a gap among the particles. In this reaction system, C/Al molar ratio for the maximum reactivity nitridation is much smaller than that in the alumina-carbon black mixture system. Furthermore, this value is closer to the theoretical value for a complete nitridation reaction. These results suggest that carbon in our system is distributed more homogeneously than that in the alumina-carbon black mixture system. The particle size of the synthesized AlN powder decreases with increasing C/Al molar ratio. Obviously, carbon has a strong effect on the particle size of γ -alumina, which is formed as an intermediate in the nitridation process, and prevents the grain growth of the synthesized AlN particles. It was found that aluminum polynuclear complex and glucose formed a precursor in the solution.

Key-words : Aluminum nitride, Synthesis, Powders, Carbon, Aluminum polynuclear complexes

1. 緒 言

窒化アルミニウム (AlN) は, 熱伝導性, 電気絶縁性に優れ, 更には Si に近い熱膨張率を有するため近年のマイクロエレクトロニクス分野における高集積化, 高パワー化等の動きに対応できる半導体実装用放熱基板材料として最近特に注目され, 実用化が進められている。

AlN の合成方法としては, (1) 金属アルミニウムの直接窒化法^{1), 2)}, (2) Al_2O_3 の炭素還元窒化法^{3)~6)}, (3) 有機アルミニウム化合物と NH_3 との反応による方法またこの反応で得られるアルキルアルミニウムアミドの熱分解による方

法^{7)~9)}, (4) 水素化アルミニウムと NH_3 との反応による方法¹⁰⁾, (5) AlCl_3 と NH_3 の気相反応による方法¹¹⁾, (6) $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ と NH_3 を反応¹²⁾等が報告されている。これらのうち (1), (2) の方法が工業化されているが合成される AlN 粉末の安定性, 純度, 焼結性の点からは, 後者の方が優れるとされている。しかし, Al_2O_3 の炭素による還元窒化においては, 高純度な反応原料が要求されるとともに, 高い反応温度が要求され, 得られる AlN 粉末の生産コストを上げる原因となっている。また, このプロセスにおいては, 反応原料同士の均一混合が極めて困難である。均一な混合方法としては, 三友ら¹³⁾は, アルコキシド熱分解法により炭素粒子のまわりに AlOOH を生成させてその還元窒化により合成する方法をまた Silverman¹⁴⁾は, ポリマー中にアルミナコロイドを分散させた系よりの合成方法を提案している。しかし工業的に取り扱いの容易な水溶液状態での均一混合を試みた例はない。著者らはこれまでアルミニウム多核錯体とグルコースを出発原料とし水溶液状態での均一混合系より高純度な微粒子 AlN 粉末を安価に得る方法を開発し報告してきた^{15), 16)}。本論文では, この合成反応系における炭素の窒化反応への影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 出発原料

アルミニウム多核錯体としては, 多木化学製の塩基性塩化アルミニウム (Basic Aluminum Chloride) を用いた。使用した塩基性塩化アルミニウムの塩基度*は 83.7%, Al_2O_3 含有量は 49.4%, 塩基含有量は 16.8% である。グルコースはナカライテスク製試薬特級を用いた。なお本論文では, 以下塩基性塩化アルミニウムを BAC と略す。

2.2 合成方法

BAC とグルコースを C/Al のモル比が所定量となるように秤量しイオン交換水に溶解混合した。今回は, C/Al モル比は, 1.4~5.4 の範囲で検討を行った。

* 塩基度は, Schorlemmer 塩基度 = $([\text{OH}^-]/3[\text{Al}^{3+}]) \times 100$ で示した。

なおグルコースは仮焼時に一部カーボンが減量するため C/Al モル比はグルコースが完全に炭化する N_2 気流中 $800^\circ C$, 3 時間仮焼成後の分析値より決定した。得られた混合水溶液を $180^\circ C$ で 3 時間大気中で乾燥した後, 試料を石英ボートにいれ N_2 気流中で $800^\circ C$, 3 時間仮焼成した。得られた仮焼成試料を 99% アルミナ製ボートに入れアルミナ管内で真空置換した後, 流量 1 l/min の N_2 気流下, 昇温速度 $10^\circ C/\text{min}$ にて所定温度で 3 時間保持して合成した。なお N_2 ガスは, 純度 99.9998% のものをそのまま用いた。焼成後試料中に残存する炭素は, 大気中で $700^\circ C$ で 90 分保持し酸化除去した。

なお, $1600^\circ C$ 以上での焼成には, 焼成炉等の耐熱性の点よりカーボン炉を用いカーボンボート中で行った。

2.3 合成品の評価

粒径の観察 走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子製, JSM-820) を用いて行った。観察用試料は, 試料粉末をアセトン中に分散し超音波分散を 1 分間行い調製した。

C の定量分析 Sn をフラックスとして堀場製作所製カーボン分析機 (EMIA-110) により抽出温度 $1250^\circ C$ で行った。検量線は, 日本鉄鋼協会製 SnO_2 標準試料を用いて作成した。

N の定量分析 高温焼成品 (焼成温度が $1500^\circ C$ 以上) では, 炭素の残存量が多い場合, 堀場製作所製セラミックス中酸素・窒素分析機 (EMGA-650) による分析では N の抽出が不十分となる場合があるためケルダール法による湿式分析を行った。低温焼成試料は, 堀場製作所製セラミックス中酸素・窒素分析機 (EMGA-650) による分析を併用した。ケルダール法としては, 常法に従いケルダール蒸留装置に試料を入れ Na_2SO_4 と H_2SO_4 を加え約 10 分間煮沸した後, 約 1.5 N の $NaOH$ でアルカリ性にし, 約 20 分間煮沸して分解した。これにより発生したアンモニアを過剰の既知濃度の塩酸に吸収させ, 中和逆滴定により N 量を求めた。また酸素・窒素分析機による N 量分析は, フラックスとして Ni 及び Sn を用い日本セラミックス協会製 Si_3N_4 を標準試料として行った。

O の定量分析 同じく堀場製作所製酸素・窒素分析機によりフラックスとして Ni 及び Sn を用い低酸素領域は日本セラミックス協会製 Si_3N_4 , 高酸素領域は試薬特級 Y_2O_3 を標準試料として分析した。

比表面積 BET 1 点法 (Quantachrome 製品 AUTOSORB-6) により求めた。

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) 分析 水溶液の ^{13}C -NMR 測定は, 日本電子製 JMN-FX60Q を用い, 45° パルス ($5.5\text{ }\mu s$), 繰り返し時間 2 秒で 3000 回積算して行った。

水溶液の ^{27}Al -NMR 測定は, 日本電子製 JMN-GX270 を用い, 90° パルス ($17\text{ }\mu s$), パルス繰り返し時間 2 秒で 80 回積算して行った。粉体試料の ^{27}Al -NMR 測定は, 日本電子製 JMN-GX270 を用い, 90° パルス ($4.3\text{ }\mu s$), パルス繰り返し時間 4 秒, MS 法 ($3.8\sim 4.2\text{ kHz}$) にて 200~800 回積算して行った。なお基準物質は, いずれの ^{27}Al -

NMR 測定においても硫酸アルミ水溶液を用い 6 配位 Al^{3+} のバンドを基準 (0 ppm) とした。

3. 結果及び考察

3.1 窒化反応への炭素の影響

BAC-グルコース系 AlN 合成法においては, 窒化反応は $1200^\circ C$ 付近より開始されることは既に報告した^{15), 16)}。本研究では, この窒化反応への炭素含有量の影響を検討するため種々の C/Al モル比の試料を作製し, 焼成過程における窒化反応の進行状態を測定した。合成された AlN 粉末は, 脱カーボン過程で一部酸化され, これによる酸素含有量の増加には AlN 粒子の表面積が大きく関与している。そのため本系においては, 窒化反応率は脱カーボン前の試料について測定した。また焼成温度としては, 窒化反応が急激に進行する 1300° と $1400^\circ C$ を用いた¹⁵⁾。図 1 に 1300° 及び $1400^\circ C$ で 3 時間焼成後の試料の窒化反応への炭素配合量の影響を示した。窒化反応率は, 所定温度で焼成した試料中の窒素量を求め, 残存する C 量を差し引き補正した値を理論量である $34.19\text{ wt}\%$ で除して求めた。 1300° , $1400^\circ C$ 焼成いずれの場合も C/Al モル比が 1.8 から 2.0 付近で窒化反応率は最大値を示し, 以後 C/Al モル比の増加に伴い窒化反応率は単調に減少した。本反応系の反応は, 次式に従って進行するものと思われる。

化学量論的には, 窒化反応を完結するために C/Al モル比は 1.5 以上が必要であり, 図 1 における C/Al = 1.4 での低窒化反応率の原因としては, 炭素配合量の不足が考えられる。平井ら^{6), 17)}によれば平均粒径 $40\text{ }\mu m$ のアルミナと平均粒径 $7\text{ }\mu m$ のカーボンブラックの混合系の反応においては, アルミナ粒子の $CO-N_2$ 混合ガスによる還元窒化反応が主たる律速過程と報告されている。しかし, アルミナもしくはカーボンブラックいずれかの粒子が微細化すると粒子間気孔を通しての物質移動とアルミナ粒子の $CO-N_2$ 混合ガスによる還元窒化反応の混合律速となると述べている。このことは, アルミナと炭素が微細, 均一かつ十分緻

Fig. 1. Effect of C/Al molar ratio on the reactivity of nitridation.

密に存在する系においては、粒子間間隙を通しての物質移動が支配的な律速過程となることを示唆している。これらを考慮すれば、本系における C/Al モル比の増加に伴う窒化反応率の減少も粒子間間隙を通しての反応ガスの移動が律速となるためではないかと考えられる。更にこのことは、本系において炭素は反応粒子の表面に緻密にかつ均一に存在していることを示唆するものである。しかし、本反応系は、後述するように炭素は混合体中にミクロに均一に存在していると推定され、そのため焼成過程で還元窒化反応とともに生成粒子の粒成長にも大きくかかわっており、アルミナ-カーボンブラック系とは明らかに異なる複雑な反応過程を取ると考えられる。このため炭素の反応への影響を明確にするためには、今後更に詳細な検討が必要であると考えられる。またアルミナ-カーボンブラック系においては C/Al モル比が2.4付近まで窒化反応率の増加¹⁷⁾が報告されているが本系においては、C/Al モル比が2.0付近より既に減少している。

これは、原料中の炭素の分散性の違いにより生じたと考えられる。すなわち本系では炭素がアルミナ-カーボンブラック系に比べ、より均一に分散しているため窒化反応により効果的に寄与し、窒化反応率の極大が C/Al モル比が理論配合量により近いところで得られたものと推測される。C/Al モル比の大きい領域では、焼成温度が低温ほど C/Al モル比の増加に伴う窒化反応率の低下が著しい。これは、粒子間間隙を通しての反応ガスの移動速度の温度変化によるものと考えられる。

3.2 原料の NMR 分析

本反応系について出発原料である BAC とグルコースの混合系の溶存状態に関する知見を得るため²⁷Al-NMR による検討を試みた。図2及び図3に6配位単核 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ の²⁷Alを基準としたBAC及びBAC-グルコース混合系水溶液の得られた²⁷Al-NMRスペクトル及び波形解析結果を示した。BACのみの水溶液は-20 ppm~20 ppm付近にかけていくつかのピークからなるブロードなピークと70 ppm付近のブロードなピーク及び64 ppmの非常にシャープなピークが認められた。アルミニウム多核錯体は水溶液状態において $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, (1), の AlO_6 八面体の6配位状態と60 ppm付近に化学シフトを有する AlO_4 四面体4配位状態の²⁷Al核種の存在が報告されている^{18)~20)}。64 ppmのシャープなピークは、 $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, (2), の中心にある AlO_4 四面体中のAlによるものである²⁰⁾。また70 ppm付近のブロードなピークも(2)に基づくと考えられる¹⁹⁾。0 ppmのシャープなピークは(1)の単核イオンによるものであり5 ppmのピークは、Al二量体によるものと考えられる²⁰⁾。16 ppm及び-13 ppmのブロードなピークは、化学シフト量から考えて(1)の6配位に基づくものであり、BACは種々の配位状態を有するか、もしくは緩和時間が異なる溶存状態の存在によるものと考えられる。グルコース添加系においては、BAC単一系のNMRスペクトルとは明らかに異なったスペクトルを与え添加によって4配位に基づくシャープな

Fig. 2. ²⁷Al-NMR spectrum and line shape analyses of Basic Aluminum Chloride aqueous solution.

Fig. 3. ²⁷Al-NMR spectrum and line shape analyses of mixed aqueous solution of Basic Aluminum Chloride and glucose.

ピーク強度が減少し、また70 ppmのブロードなピークが消失している。また16 ppmのピークが高磁場側へシフトし-16 ppmのピークが増加している。更に-132 ppmに配位子が異なると思われる新たなブロードなピークが現れている。以上のように、グルコース添加がBAC中の多核錯体中のAlの配位状態に影響を及ぼしていることが示唆される。BAC中に存在すると考えられる $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ 多核錯体イオンは、グルコースの添加によって一部単核に分解し $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3+}$ に基づく6配位構造に変化していると思われる。また-132 ppmの特異なバンドは、化学シフト量から考えBACへのグルコースの配位によるものと考えられるが現時点では不明であり、4配位構造の明確な帰属をも含め今後より詳細な研究が必要であると考えられる。図4と図5にグルコースの水溶液とBACとグルコースの混合水溶液の¹³C-NMR分析結果を示した。30 ppm付近のピークは、容器洗浄に用いた残留アセトンによるものである。グルコースは、 α と β タイプの混合体であるがBACの添加によりこれらのピーク強度に明らかな変化が認められた。図から明らかなように β タ

Fig. 4. ^{13}C -NMR spectrum of glucose aqueous solution. Fig. 5. ^{13}C -NMR spectrum of mixture of Basic Aluminum Chloride and glucose aqueous solution.

イブが α タイプに対し相対的に増加している。このような変化は、グルコースが一部 BAC 中の Al と強い相互作用を有するためと考えられる。以上の結果より BAC とグルコースの水溶液状態での混合においては、単なる物理的混合ではなく明らかに Al^{3+} イオンとグルコースが強い相互作用を有する前駆体が形成されていることが明らかとなった。

3.3 窒化アルミニウム粉末の粒径への炭素の影響

図 6 に C/Al モル比の AlN 粉末の比表面積への影響を示した。またこれら試料の SEM 写真を図 7 に示した。

なお、試料は、 1600°C 、3 時間焼成後脱カーボンしたものである。合成される AlN 粉末の比表面積は、C/Al モル比の増加に伴って直線的に増加しており炭素が AlN 粉末の粒径の決定に支配的に作用していることが分かる。SEM 観察からも明らかに C/Al モル比の増加による AlN 粉末粒径の減少が確認される。粒子形状は、いずれの場合も球形に近く粒径分布もシャープであり本系においては、炭素源の配合量を変えることによって容易に AlN 粉末の粒径をコントロールできることが判明した。また図 8 に示したように C/Al モル比が 2.8 と 4.5 の場合の焼成温度の変化に伴う脱カーボン処理後の生成粒子の比表面積の変化を

Fig. 6. Effect of C/Al molar ratio on the particle size of synthesizing AlN powder.

Fig. 7. SEM micrographs of the samples synthesized at various C/Al molar ratio, (A) 1.4, (B) 1.8, (C) 2.1, (D) 2.8, (E) 4.5 and (F) 5.4.

Fig. 8. Variation of particle size during calcining process.

見ると、炭素添加量の増加に伴い既に低温で生成する γ -アルミナの比表面積の増加が認められる。更に焼成が進むにつれていずれの場合も類似した挙動を示しながら比表面積が減少する。本系においてAlNは、 γ -アルミナより α -アルミナを経ず直接合成されるため¹⁵⁾、この比表面積の減少は、 γ -アルミナの粒成長と窒化反応の進行によるAlN粒子の生成の結果と考えられる。このように炭素配合量は、 γ -アルミナの一次粒径の決定に強い影響をもちその結果AlN粉末粒径が決定されることが判明した。更にAlN粉末の合成がほぼ完了する1600°C以降、比表面積は、ほぼ一定となり、炭素が合成されたAlN粒子の粒成長の抑制効果をもっていることが分かる。参照反応系として試みた α -アルミナ-カーボンブラック系よりのAlN粉末の合成において、合成されるAlN粉末の粒径は、出発原料である α -アルミナの粒径が保持されることが報告されている²¹⁾。 α -アルミナ-カーボンブラック系では、窒化反応は1300°C付近より始まるが¹⁵⁾、原料である α -アルミナの粒成長は一般に1200°C付近より起こるとされていることから添加されたカーボンブラックは、 α -アルミナ粒子表面に存在しこれが粒成長抑制効果を持つものと考えられる。しかし本系においては、窒化反応は粒成長を伴いながら進行している。NMR分析及び図6に示した炭素配合量の比表面積への影響の検討結果よりBACと炭素源であるグルコースは、均一に存在していると推定されることから次のように考えられる。本系においては、炭素は反応初期に反応粒子内に均一に存在し、還元反応に関与しながら粒子表面へ移動し、窒化反応終了時には合成されたAlN粒子の表面に存在する。これは、既に報告したように本系において焼成後の試料は、焼成前の粗粒の状態が余り変化しておらずrigidなままであるが脱カーボン後は粉碎などの処理を必要とせず自然に微粒子に解砕されるという結果からも理解できる。またSEM観察からもC/Alモル比が1.4の低炭素含有系では、一部数 μm の粗粒子の存在が認められるが、これは炭素の不足により異常粒成長が起こったためと

考えられる。また一次粒子の強い焼きしまりも認められた。焼成温度が1600°C以上の場合、C/Alが4.5の試料においては、焼成温度の増加に伴って比表面積がわずかではあるが比表面積が減少しており、生成したAlN粒子の粒成長が認められる。これは、炭素が粒成長抑制効果をもつにもかかわらず生成したAlN粒子が表面エネルギーの高い微粒子であるため、一部粒成長が進行したためだと思われる。

4. 結 論

本研究においては、アルミニウム多核錯体を用いるAlN粉末合成における炭素の影響を明らかにすることを目的として炭素源であるグルコースの配合量の窒化反応及び粒子径への影響及び出発原料の混合状態の検討を行った。

その結果以下のことが明らかとなった。

(1) 窒化反応率は、グルコースの配合量がC/Alモル比で1.8~2.0付近で最大を示し更に配合量の増加に伴って減少する。この結果より、本系において過剰の炭素は、反応中間体粒子間隙の反応ガスの移動を阻害し反応速度を低下させるものと推測された。

(2) BACとグルコースは、水溶液中で混合されることによってそれぞれの構造に変化が認められ、反応前駆体を形成することが明らかとなった。

(3) グルコース配合量の増加に伴いAlN粉末の比表面積は、単調に増加する。これより本系においては、グルコースの配合量を変えることによってAlN粉末の粒径を容易にコントロールできることが明らかとなった。C/Alモル比の異なる原料の焼成過程での比表面積の変化の観察より、炭素は反応過程において中間生成物である γ -アルミナの粒径の決定に大きい影響を与え、更に生成したAlN粒子の粒成長を抑制する効果をもつことが明らかとなった。

以上の結果より本系において炭素は、原料混合体中に均一に存在し反応の進行に伴って生成する粒子の表面に移動し還元窒化反応がほぼ完了した試料中では生成したAlN粉末表面に残存すると推定される。

1989年11月	The First International Ceramic Science and Technology Congress.
1990年5月	第65回日本セラミックス協会年会.
1990年9月	第3回日本セラミックス協会秋季シンポジウム.

文 献

- 堀田憲康, 木村勇雄, 築野章人, 斎藤夏風, 松尾重友, 窯協, **95**, 274-77 (1987).
- G. P. Vissokov and L. B. Brakalov, *J. Mater. Sci.*, **18**, 2011-16 (1983).
- 酒井利男, 岩田 稔, 窯協, **82**, 181-83 (1974).
- T. Ya. Kosolapova, D. S. Yakovleva, G. S. Oleinik, T. S. Barlnitskaya, N. P. Tel'nikova and I. I. Timofeeva, *Poroshkovaya Metallurgiya*, **11** (263), 14-19 (1984).
- M. Ish-Shalom, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**, 147-49 (1982).
- 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).

- 7) M. Hoch and K. M. Nair, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**, 187-90 (1979).
- 8) 槌田 潔, 竹下幸俊, 山根 昭, 加藤昭夫, 窯協, **95**, 54-57 (1987).
- 9) L. V. Interrante, L. E. Carpenter II, C. Whitmarsh and W. Lee, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 73, 359-66 (1986).
- 10) A. Ochi, H. K. Bowen and W. E. Rhine, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 121, 663-66 (1988).
- 11) 木村勇雄, 堀田憲康, 温井秀樹, 斎藤夏風, 安川三郎, セラミックス論文誌, **96**, 206-10 (1988).
- 12) I. C. Huseby, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 217-20 (1983).
- 13) M. Mitomo and Y. Yoshioka, *Adv. Ceram. Mater.*, **2**, 253-56 (1987).
- 14) L. D. Silverman, *Adv. Ceram. Mater.*, **3**, 418-19 (1988).
- 15) N. Hashimoto, Y. Sawada, T. Bando, H. Yoden and S. Deki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1282-86 (1991).
- 16) 橋本 登, 沢田康志, 坂東高志, 余田浩好, 出来成人, 日本セラミックス協会年会春季大会要旨集 (1990) p. 16.
- 17) 平井伸治, 三輪哲也, 岩田 努, 片山 博, 日本金属学会誌, **54**, 181-85 (1990).
- 18) J. W. Akitt, N. N. Greenwood, B. L. Khandelwal and G. D. Lester, *J. Chem. Soc. Dalton*, 604-11 (1972).
- 19) 西尾俊幸, 藤木良規, セラミックス論文誌, **98**, 1223-30 (1990).
- 20) J. W. Akitt, A. Farthing and O. W. Howarth, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1609-14 (1981).
- 21) R. Bacheland and P. Joubert, *Mater. Sci. Eng.*, **A109**, 247-51 (1989).