バルク状アルミニウムの窒化による AlN 粉末の製造

伊藤 滋, 吉田 一晴
小浦 延幸, 明石 和夫

東京理科大学理工学部工業化学科, 〒278 野田市山崎2641.

Preparation of AlN Powders by Nitriding of Aluminium Chips

Shigeru Ito, Kazuharu Yoshida
Nobuyuki Koura and Kazuo Akashi

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo, 2641 Yamazaki, Noda 278.

Received July 28, 1993

In order to nitride aluminum chips with 2 mm in size, the mixtures of aluminum chips and atomized powder of aluminum were caused to react with nitrogen. Nitriding of aluminum chips was completely accomplished at 1000°C by adding $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ to the mixture with 40% of chip content. The mixture with 50% of chip content was also completely nitrified by heating at 1300°C. Furthermore, adding $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Al chips without atomized powder were able to be nitrified up to 70% of conversion. The conversion of this product was increased up to 97% by nitriding again.

The atomized powders soaked up the melt of Al chip to make a lump of Al at 900°C. In general, the formation of Al lump makes nitriding difficult. However, yttrium which existed between Al grains in the lump seemed to transport nitrogen atoms. Therefore, the nitriding rate is enhanced in the initial stage to generate a large amount of reaction heat enough to evaporate Al or Al_2O_3 vapor, which causes the rapid nitriding in vapor phase.

The products contained about 0.8 wt% of oxygen. The oxygen content tends to decrease with the increase in Al chips in raw materials.

1 緒 言

窒化アルミニウム(AlN)の焼結体は、高温における強度、耐熱衝撃性、高温耐食性が高いなどの優れた性質を有し、金属溶融するつば材などに利用されている¹⁾。最近では、特にその高い熱伝導率を利用して、IC、LSIの基板材料としても実用化され始めている²⁾。しかし、この原料となるAlNの粉は比較的高価であり、AlN焼結体は他の材料との競争力の面で用途が限られているのが現状である。

AlN粉の工業的製造法の一つとして、Alのアトマイズ粉を直接窒化する方法がある³⁾。この方法は装置が比較的簡単で、大量生産が可能であり、製造コストの面で比較的利益であることから工業上広く用いられている。この方法の問題点として、Alの窒化温度が融点以上のため、窒化より先に溶融によりAl粉の粒子同士が融着して一つの塊となってしまう、以後の窒化がほとんど起こらなくなってしまう点がある。そこで、現実にはAlN粉を加えて溶融したAl粒子同士の融着を避け

ながら窒化し、十分な窒化率が得られない場合には再度窒化を繰り返すなどの方法が取られている⁴⁾。

この問題について我々は、Al 粉の表面をわずかに酸化物で覆うこと⁵⁾、または Al 粉に $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ を混ぜること⁶⁾により、融着を防ぎ、一回の窒化操作でほぼ 100% の AlN を得ることに成功している。特に、後者の場合 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ は窒化の際の加熱により AlN の焼結助剤である Y_2O_3 になるという長所も持ち合わせている。

これらの一連の研究で、我々は Al 粉の窒化の機構として、次のようなことを推測した。まず、熔融状態にある Al 粒子が 900°C 付近にまで加熱されると、表面に薄い窒化物の層が生成する。このとき窒化による反応熱が発生し、試料の温度が上昇し始める。この窒化による温度の上昇により、Al 粒子から Al 、 Al_2O_3 等の気体種が発生するようになると⁵⁾、以後の窒化は気相反応となり、より激しい窒化と共に発熱が起こり、ちょうど燃焼反応のようにして窒化が進行する。すなわち、Al 粒子の窒化は窒化膜の生成による開始反応とそれに続く激しい気相反応とに分けられると考えられた。

もし、このようにして窒化が進行するのなら、必ずしもアトマイズ粉でなくても窒化は起こる可能性がある。すなわち、アトマイズ粉中に、ある程度の大きさの Al (以後バルクと呼ぶ) を混ぜておき、アトマイズ粉からの窒化の反応熱をバルクに伝えることができれば、このバルクの部分にも気相を含んだ激しい窒化反応を開始させることができると考えられる。

このようなことから本研究では、バルク状の Al として約 2mm 径の Al を用い、これに反応開始剤としてアトマイズ粉を混合したものを試料として窒素ガスとの反応を試みた。なお、この際の試料には前処理として上述の表面酸化、または Y 化合物添加を施した。その結果、従来は不可能とされていたバルク状の Al を窒化させることができたばかりでなく、いくつかの興味ある知見が得られたのでこれらについて述べる。

2 実験方法

粒径 2mm のバルク状 Al には純度 99.95% のものを使用した。反応開始剤としての Al 粉末には東洋アルミニウム製 Al 粉末 (AH-1090, 純度 99.972%, Fe: 0.008%, Cu: 0.002%, Si: 0.015%, Zn: 0.003%, 平均粒径 65.0 μ m) を使用した。また、これを窒化するための N_2 ガスとして純度 99.9995% ($O_2 < 0.5$ ppm, $CO_2 < 1.0$ ppm) のものを使用した。

まず、粒径 2mm のバルク状 Al に Al 粉を 0~80 wt% 混合し、原料 Al 8g を得た。そして、Al 粒子同士が融着してしまい窒化率が低下するのを防ぐため、表面を酸化することにより原料 Al の表面を酸化膜で覆った。また、表面を酸化処理するかわりに $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ を添加した試料も同時に作成した。この試料をステンレス反応

管 (SUS-304, 長さ 6.5cm, 内径 1.8cm) に充填し、前報⁵⁾に示したように横型管状電気炉の炉心管内にセットした。系内を N_2 ガスで置換した後、 N_2 ガスを 400 ml/min の速度で供給しながら昇温し (15°C/min), 1000~1300°C で 2 時間窒化した。なお、急激な窒化により系内の窒素が一時的に不足してしまうの防ぐため、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マイクロケルダール法を用いて行った。さらに原料および生成物中の酸素量を非分散赤外吸収法により測定した。また、粉末 X 線回折法により生成物の同定を行い、走査型電子顕微鏡 (SEM 像および COMPO 像) により生成物の微構造を観察した。

なお、原料 Al の表面酸化は前報に従い、90°C の水中で 2 時間加熱することにより行った。また、原料 Al の表面への $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ の添加は以下のように行った。 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (和光純薬工業製、純度 99.9%) 1.28g を 200 ml 三角フラスコに入れ、エタノール約 50 ml を加えて溶解した。この溶液中に原料 Al 8g を加えて攪拌した後、約 60°C の恒温槽中で 500 ml/min で窒素を送りエタノールを蒸発させ、13.8 wt% $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 添加の原料 Al を作製した。 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ は窒化後に Y_2O_3 になると考えられるので、原料 Al が 100% 窒化したときに AlN 中に約 3 wt% 含有されるように添加した。

3 結果

3.1 Al の表面を酸化処理した場合の窒化率

Fig. 1 にアトマイズ粉とバルクを種々の割合で混合し、表面をわずかに酸化した原料 Al (バルク + アトマイズ) の窒化率をバルクの混合率に対して示す。図中の点線はアトマイズ粉のみが 100% 窒化したと仮定した場合の窒化率の計算値を示す。すなわち、原料 Al の窒化率がこの点線より上にあればバルクが窒化したことを意味する。原料 Al を 1000°C で 2 時間窒化した場合と、1300°C で 2 時間窒化した場合のいずれの場合も点線より上にプロットが存在し、バルク混合率が 40% まではバルクの窒化が進行したことを示している。さらに、1000°C の場合に比べ 1300°C では全体に窒化率が高くなっており、特にバルク混合率が 20% まではバルクをほぼ 100% 窒化させることに成功した。しかし、バルクの混合率が 50% 以上ではバルクはほとんど窒化しなかった。また、原料 Al が十分に窒化しなかった生成物では溶融した Al の一部が窒化せずに塊になって残っていた。なお、反応の性質上窒化の時間をこれ以上長くしても窒化率の増加はほとんど認められなかった。

以上、表面酸化処理の場合はバルク混合率が 40% までは、従来は全く窒化しないとされていたバルク状の Al を窒化させることに成功した。特にバルク混合率が 20% 以下では反応温度を 1300°C にすると、一回の操作で、ほぼ 100% の窒化率が得られた。

3.2 Alに $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ を添加した場合の窒化率

Fig. 2に,原料Alに $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ を添加した場合のバルク混合率と窒化率の関係を示す.この場合表面酸化の場合より高い窒化率が得られた.すなわち,1000°Cで窒化した場合でもバルク混合率が約40%まではバルクはほぼ全て窒化した.さらに,1300°Cで窒化した場合には,バルクの混合率が原料Alの半分を占める50%の場合でも一回の窒化操作で窒化率が97.9%となった.この場合には酸化処理の場合と異なりアトマイズ粉を加えない場合でも1000°Cで32.5%,1300°Cで70.6%の窒化率が得られた.そこで,Fig. 3には窒化温度の変化に対するバルク状Alのみの窒化率を示す.窒化温度が1100°C以上では窒化率は大きく上昇した.このとき,窒化時間を5時間に延ばしても酸化処理の場合と同様に窒化率の増加はほとんど認められなかった.この1300°Cで窒化した試料を粉砕した後,1000°Cで2時間さらに窒化すると窒化率は97.0%となった.すなわち,この二回の窒化操作により2mm径のAlをほぼすべてAlNに変化させることができた.

以上, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ を添加すると1300°Cでバルクの混合率が50%までは,あるいは1000°Cでもバルク混合率が40%までは,従来はほとんど窒化しないとされていた2mm径のバルク状Alをほぼ100%窒化させることに成功した.さらに,バルクのみでも1100°C以上では窒化率は60%以上となり, Y_2O_3 にはAlの窒化を促進する非常に優れた作用があることがわかった.

Fig. 1 Conversion to AlN from the mixture of Al chips and atomized Al powder.

Surfaces of the powder grains and chips were oxidized by water at 90°C for 2 min.

Nitriding time; 2 hours

N₂ flow rate; 400 ml/min

Dotted line indicates the conversion of atomized powder (calculated).

3.3 生成物の酸素含有量

Table 1に窒化前の原料Alと窒化後の生成物の酸素含有率を示す.表面をわずかに酸化した原料Alではアトマイズ粉のみの場合,原料Al中には1.7wt%程度の酸素が含有されている.これを窒化すると酸素含有率は約2.0wt%に増加する.これは,窒化の際にN₂ガス中に

Fig. 2 Conversion to AlN from the mixture of Al chips and atomized Al powder.

$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (1.28 g) was added to the mixture (8 g).

Nitriding time; 2 hours

N₂ flow rate; 400 ml/min

Dotted line indicates the conversion of atomized powder (calculated).

Fig. 3 Nitriding of Al chips without atomized powder in the case of $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ addition.

Nitriding time; 2 hours

N₂ flow rate; 400 ml/min

微量に含まれる O_2 をAlまたはAlNが捕捉してしまうためと考えられる。一方、 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ を添加した原料Alの場合は、原料Alの表面処理前の酸化率の0.40wt%に比べ表面処理後は0.63wt%と0.23wt%程度増加している。これは、 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ をエタノールに溶解した溶液は酸性となることから、原料Alが、 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ を添加した際にわずかに酸化されたと考えられる。この原料Alを窒化した場合は、 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ が全て Y_2O_3 に変化したと仮定すると、 Y_2O_3 に含まれている酸素以外の酸素含有率は0.87wt%となり、これも窒化の際に N_2 ガス中に微量に含まれる O_2 によって酸化されたと考えられる。また、酸素含有率はバルクの混合率の増加と共にわずかではあるが減少している。すなわち、原料Al中の酸素は主にの表面に存在するので、比表面積の小さいバルクはこの点でも有利である。

3.4 粉末X線回折法による生成物の確認

Fig. 4に1000°Cで2時間窒化した場合の生成物の粉末X線回折パターンを示す。(a)は表面を酸化処理したバルク混合率50%の場合の生成物（窒化率54.7%）のパターンである。この試料ではAlNのピークの外にAlのピークが認められ、未反応のAlが残っていることが確認された。一方、(b)には $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ を表面に添加したバルク混合率35%の場合の生成物（窒化率97.8%）の粉末X線回折パターンを示す。この試料ではAlNのピークのみが確認され、Alやその他のピークは確認されなかった。このことから、バルクが全て窒化したことが確かめられた。

4 考 察

上述のように、原料Alの表面に $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ を添加した場合は、1000°Cで2時間窒化した場合でもバルク混合率が約40%まではバルクはほぼ100%窒化した。そこで、この $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ の添加効果について考察するため、バルク混合率35%の試料について、その窒化の過程を検討した。

Fig. 4 X-ray powder diffraction patterns of the products.

(a) Product obtained from the oxidized mixture.

Al chips; 50%, Conversion; 54.7%

(b) Product obtained from the mixture with $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

Al chips; 40%, Conversion; 97.8%

Table 1 Oxygen contents of the starting materials and the products.

starting material	treatment	without treatment	without treatment	surface oxidation	with Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	
		atomized Al	Al chips	atomized Al	atomized Al	
	oxygen content (wt%)	0.40	0.04	1.69	0.63	
product (AlN)	treatment	surface oxidation	with Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O			
	percentage of Al chips(%)	0	0	20	30	40
	oxygen content (wt%)	2.00	0.87	0.84	0.82	0.79
	conversion to AlN(%)	96.0	98.9	97.9	98.2	97.8

Photo. 1に窒化操作を途中で止めて取り出した試料の断面写真を示す。600℃で操作を止めた試料(a)ではバルクはまだ溶融しておらず、アトマイズ粉の間にはすきまが存在していた。900℃で操作を止めた試料(b)ではバルクが存在していたと思われる場所に空洞が出来ていた。そして、バルクはアトマイズ粉の間に染み込んでAlの大きな塊をつくっていた。

次に、このバルクが染み込んでできたAlの大きな塊の組成像 (compo像) を観察した。Photo. 2に900℃で操作を止めた試料 (Photo. 1(b)) の組成像を示す。最も暗い像は試料埋め込み樹脂の部分を示し、中間の明るさのところはAlの存在を、もっとも明るいところはYの存在を示す。この組成像から、溶融Alの塊は単なるAlの塊ではなく、粒径数100 μm のAl粒子の凝集したものであることがわかった。さらに、個々の粒子の間には、Yを含んだ相が存在することが観察された。Fig. 5に $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を N_2 気流中で600℃まで加熱したときのXRDパターンを示す。600℃で $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は Y_2O_3 に変化しており、この相はこの時点では Y_2O_3 の相であると考えられる。

Photo. 3(a)は窒化操作を最後まで行った試料の破断面である。窒化操作を最後まで行った試料では、バルクが存在していたと思われる場所に空洞が出来たまま窒化していた。また、試料には、白みがかった部分と黒みがかった部分の色の違いが観察された。Photo. 3(b),(c)に、この試料のSEM写真を示す。(b)は白みがかった部分を観察したものである。白みがかった部分は、粒径1 μm ～数 μm 程度の粒子が密に集まって窒化していた。また、この部分はおもに空洞の周りにみられた。これらのことから、白みがかった部分はバルクから溶融したAlがアトマイズ粉に染み込んだ部分、すなわち組成像でみられた粒径数100 μm のAl粒子が集まったAlの塊の部分であると考えられる。(c)は黒みがかった部分のものである。この部分の粒子はあまり密ではなかったが、白みがかった部分と同様、粒径数 μm 程度の粒子より成っており、ところどころに針状晶も見られた。この黒みがかった部分はバ

Fig. 5 X-ray powder diffraction pattern of Y_2O_3 obtained by heating $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at 600℃ under N_2 atmosphere.

Photo. 2 COMPO image of the Al chip soaked up by atomized Al powders at 900℃.

Photo. 3 Product obtained from the mixture with $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Nitriding time; 2 hours, Nitriding temperature; 1000℃

Al chips ; 35%

(a) Cross section

(b) SEM image of the white part of (a)

(c) SEM image of the gray part of (a)

Photo. 1 Cross section of the specimens ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ addition).

Al chips; 35%

(a) at 600℃ (b) at 900℃

ルから溶融したAlの染み込みがなく、アトマイズ粉のみが窒化した部分であると考えられる。さらに、原料に用いたアトマイズ粉の平均粒径は $65\mu\text{m}$ であったが、生成したAlNの粒子は $1\mu\text{m}$ ～数 μm 程度と細かく、又針状晶が生成していることから、AlNの生成には何らかの気体種が関与していることが考えられる。

我々は、Alの窒化は以下のように起こると考えている。まず、Alの液滴の表面が窒化しAlNの膜が生成する。この反応は発熱反応でありAlは高温になり、窒化の速度は上昇する。しかしながら、AlN膜の生成は窒化速度の減少を引き起こす要素も持っている。すなわち、AlNは共有結合性が高くAlN中を N_2 は拡散しにくい⁷⁾ので、Alの表面にAlNの膜が生成するとAlへの N_2 の拡散が起こりにくくなり、窒化の速度は減少する。もし、AlN膜の生成による窒化速度の減少よりも、発熱反応による窒化速度の上昇が速ければ、Alはさらに高温になりAlあるいは Al_2O のガスが発生する^{5,8)}。そして、それらのガスと N_2 の気相反応により非常に激しい窒化が起これば、以降は気相反応により急速にAlNが生成するようになる。この考えから、アトマイズ粉のような粒径が小さく比表面積の大きいAlは、発熱量が大きく窒化には有利となる。それに対して、原料Alの比表面積が十分に大きくない場合は、Al表面の窒化による発熱量はあまり大きくはならない。したがってこの場合には、発熱反応による窒化速度の上昇がAl表面のAlN膜の生成による窒化の速度の減少を上回ることができず、Alあるいは Al_2O のガスの発生までは至らない。そして、生成AlN層を N_2 が拡散することによってしか窒化は進行できず、現実には窒化は止まってしまう。このことから、組成像で見られたような大きなAlの塊の場合、一般には窒化はほとんど起こらない。

ところが今回、バルク状Alが染み込んだ部分のAlの大きな塊は窒化した。これについては以下のように考えることができる。すなわち、凝集した個々の粒子の間に存在する Y_2O_3 は、AlNの焼結助剤としてよく知られている^{9,10)}。このことから、Alの窒化の場合もYを含む相を通して N_2 が拡散し窒化が始まる。さらに、個々の粒子は密に凝集しているので反応熱がたまり易く、この反応熱により塊全体の温度が上がり始める。さらに、アトマイズ粉の窒化による反応熱にも助けられ、温度はさらに上昇する。そして、Alあるいは Al_2O などのAlを含んだ気体種が発生し N_2 との気相反応が起こると、急速に窒化が進行するようになる。そして、この気相反応による急速な窒化はAlがなくなるまで続くと考えることができる。これに対して、バルク混合率が高い試料では、アトマイズ粉の発熱反応からの熱の供給が不十分となるので窒化率が低くなったと考えられる。このことは、窒化温度が 1000°C の場合よりも 1300°C と外部からの熱の供給を増やした場合の方が窒化率が高いことから考えられる。

以上のことから、 Y_2O_3 は窒化初期に生成したAlN中の N_2 の拡散を促進し、後の激しい窒化反応を開始させる役割を果たしたと考えることができる。

5 結 言

バルク状のAlとして約2mm径のAlを用い、これに反応開始剤としてアトマイズ粉を混合し、さらにこれらの表面を酸化、または $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を添加して、一般には全く窒化しないとされているバルク状Alの窒化を試みた。結果を以下にまとめる。

(1)原料Alの表面を酸化した場合、バルク混合率が40%以下ではバルク状Alが窒化するという傾向が観察された。さらに、バルク混合率が20%以下では窒化温度を 1300°C にすると、一回の操作でほぼ100%バルクを窒化させることができた。

(2)原料Alに $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を添加すると 1000°C ではバルク混合率が(1)の場合より多い40%まで、バルクをほぼ100%窒化させることに成功した。さらに 1300°C ではバルクの混合率が50%でも、ほぼ100%窒化した。

(3)原料Alに $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を添加した場合は、バルクが100%の場合でも、一回の操作で窒化率は 1000°C で32.5%、 1100°C 以上では60%以上となった。

(4)バルクは昇温途中にアトマイズ粉の間に染み込み、Alの塊をつくっていた。この塊をSEMの組成像により観察すると、塊は単なるAlの塊ではなく、粒径数 $100\mu\text{m}$ のAl粒子の間にYを含む相が存在していた。さらに、生成物は $1\mu\text{m}$ ～数 μm 程度の微粒子から成っており針状晶も多く見られた。

(5) Y_2O_3 は窒化初期に生成したAlN中の N_2 の拡散を促進し、後の気相反応を伴う激しい窒化反応を開始させる役割を果たしたものと考えられた。

(6) 生成したAlNの酸素含有率は、表面酸化処理の場合2.0wt%となり、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を添加した場合は0.87wt%となった。さらに、バルク混合率の増加とともに酸素含有率はわずかではあるが減少した。

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) 米屋勝利:セラミックス, 26(1991) 725.
- 2) 丹羽絃一:セラミックス, 26(1991) 768.
- 3) 平井伸治, 片山博:日本金属学会会報, 29(1990) 1035.
- 4) P.T.B.Shaffer, J.R.Schorr and R.L. Hexemer, Jr.:Ceram.Ind., 132(1989) 25.
- 5) 伊藤滋, 江波戸一郎, 福井英夫, 小浦延幸, 米田登:日本セラミックス協会学術論文誌, 100(1992) 629.
- 6) 伊藤滋, 杉山正詞, 米田登:日本セラミックス協会年会予稿集, (1989) 291
- 7) 堀田憲康, 木村勇雄, 築野章人, 斎藤夏風, 安川三郎, 多田清志, 北村照夫:日本セラミックス協会学術論文誌, 96(1988) 274.
- 8) 堀田憲康, 木村勇雄, 築野章人, 斎藤夏風, 松尾重友:窯業協会誌, 95(1987) 276.
- 9) 水谷 惟恭, 篠崎 和夫:セラミックス, 26(1991) 738.
- 10) Hendrik Buhr, Gerd Muller, and Hartmut Wiggers, Fritz Aldinger, Paul Foley, and Andreas Roosen, J. Am.Ceram.Soc., 74(1991) 718.