ポリアミド樹脂被覆窒化アルミニウム粉体の新しい 調製方法について

高 田 潤 子*

New Method for the Preparation of Polyamide Coated Aluminium Nitride Powder

by

Junko TAKADA†

Aluminium nitride (AlN) powders are thermodynamically unstable in an aqueous system. Polyamide (Nylon) coating of the carbothermic method AlN powders can confer a great degree of water-resistibility on them. However, nylon coated powders have high organic contents including chloroform and show bad formability. Moreover, this method cannot be applied to direct nitridation AlN powders.

In this study, we succeeded in nylon coating both direct nitridation and carbothermic method AlN powders by a new preparation method, carrying out polymerization at the solid-liquid boundary after fixing a monomer on the surface by drying. As a result, the nylon coated powders have low organic contents with no chloroform and show good formability.

In addition, the sintered bodies of the nylon coated powders which were prepared with oxidation treatment of the direct nitridation AlN powders were found to contain $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ and to have high thermal conductivity.

Key Words : Polyamide, Aluminium Nitride, Surface-polymerization,
Polyamide Coating, Water-resistant

1. 緒 言

窒化アルミニウム (以下 AlN) は、優れた熱伝導特性を有する絶縁セラミックス材料として、現在用途が広がりつつある。AlN 粉体は水の存在下で非常に不安定であり、加水分解によって容易に水酸化アルミニウムに移行し、その粉体から製造した焼結体は熱伝導率が著しく低いものとなる。このため AlN セラミックスの製造工程においては、水を媒体とする混合・造粒・成

形プロセスを用いることができず、工業的に大変不利であった。我々は AlN 粉体の耐水性を向上させるため、界面重合法¹⁾により、粒子表面をポリアミド樹脂 (以下 ナイロン) で被覆する実験をおこなった²⁾。この被覆法には ① 直接窒化 AlN 粉体への被覆が困難である ② 有害物質 (クロロホルム) を使用する ③ カプセル内に溶媒を包含する、などの欠点があった。本報では、従来法に乾燥工程を加えることで、直接窒化粉にも被覆可能で、クロロホルムを使用せず、カプセル内に溶媒を包含しないナイロン被覆 AlN 粉体の調製方法を紹介し、直接窒化 AlN 粉体と還元窒化 AlN 粉体との表面状態の違いについて報告する。また、今回報告する新被覆方法において、ナイロン被覆処理条件の違いにより、焼結体の熱伝導率が変化することも確認されたのであわせて報告する。

平成 3 年 4 月 23 日受付

平成元年度粉体工学会秋季研究発表会 (1989 年 11 月, 東京) にて発表

* (株) INAX 中央研究所 (〒479 愛知県常滑市久米字鎗場)
TEL 0569-43-2200

† Central Research Laboratory, INAX Co., Yariha, Kume,
Tokoname-city, Aichi 479

- * 1: 0.2M 1, 8-octane dicarbonyl chloride solution in cyclohexane and chloroform(3:1)
 * 2: 0.04M 1, 6-diaminohexane solution in water

Fig. 1 Flowsheet of nylon coating process by liquid-liquid boundary polymerization method on AlN powder

2. AlN粉体のナイロン被覆処理工程

2.1 液-液界面重合法

Fig. 1に従来法²⁾にて還元窒化AlN粉体にナイロン被覆を行なう手順を示す。粉体に焼結助剤を加え、被覆の原料である1,8-オクタンジカルボニルクロリド(モノマーA)のシクロヘキサン溶液とともに混合する。この時、比重調整のためクロロホルムを添加する。分散剤にはカップリング剤を使用し、ボールミルを用いてスラリー化する。次にこのスラリー全量を、激しく攪拌した状態の界面活性剤を含む蒸留水中に乳化させ、ここに1,6-ジアミノヘキサン(モノマーB)の水溶液を除々に加えて行き、重合を起こさせる。最後に加熱乾燥により水分を除去し、ナイロン被覆AlN粉体を得る。この反応は、モノマーA、B溶液(液体-液体)の界面で行われるため、液-液界面重合と呼ぶことにする。

2.2 固-液界面重合法の概略

Fig. 2に今回紹介する新被覆法の手順を示す。使用する粉体が直接窒化AlN粉体の場合は、まず酸化処理を行ない、これとカップリング剤・モノマーAとの親和性を増加させる。この粉体を焼結助剤、カップリング剤、モノマーAのシクロヘキサン溶液とともにボールミルにて混合する。この時クロロホルムの添加は

- * 3: 0.2M 1, 8-octane dicarbonyl chloride solution in cyclohexane
 * 4: 0.04M 1, 6-diaminohexane solution in water

Fig. 2 Flowsheet of nyloncoating process by solid-liquid boundary polymerization method on direct nitridation AlN powder

行なわない。混合終了後にスラリーを加熱乾燥し過剰な溶媒分を蒸発させ、モノマーAを粉体表面に固定する。次に処理粉体を、界面活性剤を含む、モノマーBの水溶液中で短時間ボールミルを用い混合する。この間にAlN表面にナイロン被膜が生成する。最後の加熱乾燥は従来法と同様である。この反応は、粉体(固体)表面に固定されたモノマーAと、分散媒(液体)中に存在するモノマーBとの界面で行なわれることから固-液界面重合法と呼ぶことにする。

固-液界面重合法の主な特徴としては①必要に応じて酸化処理を施す②シクロヘキサン単独溶媒の使用③乾燥工程の導入による乳化工程の削除④重合工程を含む二次混合の導入と混合法の変更などがあげられ、その結果、直接窒化AlN粉体にも被覆が可能となった。

固-液界面重合法によるナイロン被覆方法を得るにあたり、以下の実験を行なった。

3. 実験方法

3.1 使用原料

主原料のAlN粉体としては、直接窒化法により製造された東洋アルミニウムTOYALNITE Fグレードおよび還元窒化法により製造された徳山曹達高純度窒化アルミニウム粉Fグレードを使用した。焼結助剤のY₂O₃は信越化学工業99.9%純度の粉体を、比較試験に用いたAl₂O₃は、昭和電工AL-160-SG-4を各々用

いた。

粉体のモノマー A 溶液への分散剤としてはビニルトリメトキシシラン (信越化学工業 KBM-1003) を、モノマー B 溶液への分散剤としてはポリオキシエチレン誘導体 (花王エマルゲン A60) をそれぞれ用いた。

ナイロン被膜原料の 1,8-オクタンジカルボニルクロリド (モノマー A)、1,6-ジアミノヘキサン (モノマー B) は和光純薬の特級試薬を使用した。モノマー A はシクロヘキサン単味あるいは、シクロヘキサン:クロロホルム (体積比 3:1) の混合溶媒に、モノマー B は蒸留水にそれぞれ溶解させ、それぞれ 0.2, 0.04M とした。溶媒はすべて和光純薬の一級試薬を使用した。

3.2 試料の調製方法

3.2.1 未被覆 (非水系にて調製)

AlN 粉体 (還元・直接窒化法) 14.25g に Y_2O_3 0.75g を加え溶媒 (シクロヘキサン:クロロホルム = 3:1 vol.) 30cm³, ポリビニールブチラール (以下 PVB) 0.60g とともに内容積 270cm³ のナイロンポット中で 20 時間混合した。このとき混合媒体として純度 99.5% 直径 5mm ϕ のアルミナボール 45g を使用した。得られたスラリーを蒸発乾燥させ、解砕・旧造粒を行ない試料とした。

3.2.2 液-液界面重合法

Fig. 3 に液-液界面重合法の手順を示す。AlN 粉体 (還元窒化粉) 14.25g に Y_2O_3 0.75g を加え、カップリング剤 0.40g, 0.2M のモノマー A 26cm³ とともに、20 時間 (3.2.1 と同様の方法で) 混合した。次にこの混合物を界面活性剤 0.44g を含む蒸留水 200~300cm³ 中に投入し乳化する。約 15 分間、激しく搅拌した後、ここに 0.04M のモノマー B 水溶液 22cm³ を徐々に加えて行き、重合によりナイロン被膜を生成させた。最後に蒸発乾燥させ、粉体を解砕・造粒し試料とした。

3.2.3 固-液界面重合法

Fig. 4 に固-液界面重合法の手順を示す。AlN 粉体 (直接窒化粉) 14.25g を 200℃ の乾燥空気中で曝露し、表面を酸化させた。このとき曝露時間を 0, 15, 30, 45, 60 分と変えたものを用意し、これに Y_2O_3 0.75g を加え、Si 系カップリング剤 0.40g, 0.2M のモノマー A のシクロヘキサン溶液 21, 22, 23, 24cm³ (モノマー A 量換算で 4.2, 4.4, 4.6, 4.8 $\times 10^{-3}$ mol / 15g AlN + Y_2O_3) とともに 20 時間混合した。この混合物を 120℃ で乾燥させ、これをモノマー B 溶液 22cm³・界面活性剤 0.44g とともに、ボールミルを用い約 30 分間混合した。ポットより排出後 200℃ で乾燥し、解砕・造粒を経て試料とした。還元窒化粉の場合、酸化処理はせず、添加モノマー A 溶液量は 24cm³ とした。

Fig. 3 Schematic illustration of liquid-liquid boundary polymerization method on AlN powder

3.3 成形体の作成

3.2.1~3.2.3 項の方法で調製した粉体それぞれ 1.0g を金型に充填し、一軸プレス成形圧力 100MPa にて成形し、直径 12mm ϕ の円板状試料とした。このとき 3.2.2, 3 の試料ではナイロンが結合剤の役割を果たすため PVB などの添加は行なわなかった。

3.4 焼結体の作成

焼成炉としては富士電波工業ハイマルチ 5000 を用い、直径 7.2cm, 高さ 1.0cm の BN 製のつぼ内に試料を入れ、窒素常圧雰囲気下 1880℃, 1 時間の条件にて焼成を行った。

3.5 粉体の評価

3.5.1 浸漬熱の測定

浸漬熱の測定は、荒川ら³⁾の測定法をもとに行なった。測定装置は、双子型伝導微小熱量計を用い、粉体試料 1.0g を秤量し、ガラスアンプルに入れ 200℃ で 3 時間、真空脱気後アンプルを溶封し 30~35℃ の温度で充分恒温としてから浸漬液 (n-Heptane, n-Butyl chloride, 2-Nitropropane) 中でアンプルを破壊して発生する熱量を測定した。使用した浸漬液のダイポールモーメントを Table 1 に示す。

Fig. 4 Schematic illustration of solid-liquid boundary polymerization method on AlN powder

Table 1 Dipole moments of organic mediums³⁾

Medium	Dipole moment $\mu \times 10^{18}$ (Debye)
n-Heptane	0
n-Butyl chloride	2.05
2-Nitropropane	3.73

3.5.2 酸素量の測定

粉体および焼結体中の酸素量の測定は、ファインセラミックスセンターに依頼した。測定装置としては堀場製作所酸素素分析計EMGA-2000を用いた。

3.5.3 水中での安定性の評価

3.2.3項の方法でナイロン被覆したAlN粉体ならびに未被覆粉体15.0gを、アルミナボール45.0g・蒸留水45cm³とともに、ナイロンポット中に投入し回転数1.33 s⁻¹にて48時間の混合を行なった。使用したアルミナボール・ナイロンポットは3.2節で試料調製に用いたものと同一である。この混合物を200℃で乾燥させAlNの分解生成物(水酸化アルミニウム)の有無をRigaku X線回折装置RU-200BVで確認した。

3.5.4 成形性の評価

3.3節の方法で成形を行なう際、離型性・金型への粉体の付着状態・脱型性などについて着目し、4段階の評価を目視により行なった。

3.6 焼結体の評価

焼結体の評価としては、アルキメデス法によるかさ密度の測定、レーザーフラッシュ法による熱伝導率の測定、破断面のSEM観察、X線回折法による焼結体の結晶相の同定および各生成物量の相対比の変化を調べた。結晶相の同定には焼結体そのものを、相対比の測定には、結晶粒の配向の影響を少なくするために、解砕した焼結体を十分に粉碎した粉体状試料を用いた。ピークとしてはAlN(101), Al₃Y₄O₁₂(122), AlYO₃(101), Al₃Y₂O₁₁(532),を選択し、サンプリング速度0.5°/minにて測定した。各々の積分強度より、計算でAlNの積分強度との相対比を求め比較した。

熱伝導率の測定は、真空理工TC-7000を、結晶相の同定にはRigaku X線回折装置RU-200BVを、SEM観察には、日本電子 Scanning microscope JSM-T300をそれぞれ用いた。含有有機物分量は、焼結前後の重量減少量から算出した。

4. 実験結果

還元・直接窒化AlN粉体の各種溶媒に対する浸漬熱、および直接窒化AlN粉体に200℃の酸化処理を施した粉体の2-Nitropropaneへの浸漬熱の測定結果をFig. 5に、200℃酸化処理による粉体酸素量の変化をFig. 6に示した。Table 2は3.2.3項の手順に従いモノマーA量と酸化処理時間を変えてナイロン被覆を行なった結果であるが、①~⑥に示す6種類の組み合わせにつ

▲ : Direct nitridation powders oxidized gradually

Fig. 5 Relationship between heat of immersion and dipole moment of liquid

Fig. 6 Relationship between oxygen content and oxidation time on AlN powder

Table 2 Effect of powder treatment conditions on the nylon coated AlN by solid-liquid boundary polymerization

Oxidation time (min)	Quantity of 1,8-octane dicarbonyl chloride added ($\times 10^{-3}$ mole/15g AlN)			
	4.2	4.4	4.6	4.8
0	×	×	×	① 122
15	×	×	③ 156	② 121
30	×	④ 129	△	△
45	×	⑤ 124	△	△
60	⑥ 133	△	△	△

×, △ : Indicate boehmite formation during encapsulation
no. : Thermal conductivity (W/m·K)

いてのみ被覆が可能であった。表中×印は、モノマーB添加後の水中混合時に、△印はナイロン被覆終了後の水中混合時にAlNの分解を示すアンモニアガスの発生および水酸化アルミニウムの生成が確認されたことを示す。この中で熱伝導率の値が一番高かった③を最適被覆条件とした。この時①に示す酸化処理を施さなかった直接窒化粉体そのものにもナイロン被覆が可能であった。

Fig. 7は水中での安定性を評価したX線回折像であるが、未被覆粉体については、AlN粉体の分解を示すBayerite(水酸化アルミニウム)の生成が確認されたが、被覆粉体についてはBayeriteの生成は、いずれの場合も認められず、水中での高い安定性を示した。図はTable 2③の結果である。

Fig. 8はTable 2①～③およびTable 4Aの焼結体のX線回折像であり、Table 3はTable 2①～⑥およびTable 4Aの生成物結晶相のAlN結晶相に対する強度比・かさ密度・吸水率と熱伝導率の値の関係についてまとめたものである。各結晶相のAlN結晶相に対する強

Fig. 7 X-ray diffraction patterns (1)

Fig. 8 X-ray diffraction patterns (2)

度の相対比は、積分強度の比を求め、この値を100倍にして%値で示した。Fig. 9は、この時の破断面の走査型電子顕微鏡像であるが、被覆粉体を用いた焼結体

Table 3 Characteristics of sintered compacts

Sample	Al ₂ Y ₄ O ₉ (%)	AlYO ₃ (%)	Al ₃ Y ₃ O ₁₂ (%)	T. C. (W/m·K)	B. D.	W. A. (%)
A	7.17	4.64	0.00	142	3.29	0.31
①	10.89	0.41	3.10	122	3.35	0.26
②	7.84	2.69	1.73	121	3.32	0.23
③	10.65	2.26	1.19	156	3.32	0.21
④	10.01	2.75	0.79	129	3.32	0.25
⑤	7.56	3.58	1.09	124	3.32	0.24
⑥	6.70	4.26	0.09	133	3.31	0.25

T. C. : Thermal Conductivity, B. D. : Bulk Density, W. A. : Water Absorption

Table 4 Sample condition

Sample	Powder	Preparation	Vehicle
A	C. T.	non-coated	non-aqueous
B	D. N.	non-coated	non-aqueous
C	C. T.	L/L nylon	aqueous
D	D. N.	L/L nylon	aqueous
E	D. N.	S/L nylon	aqueous
F	D. N.	S/L*nylon	aqueous

C. T. : carbothermic, D. N. : direct nitridation

L / L : liquid-liquid boundary polymerization

S / L : solid-liquid boundary polymerization

* : oxidation at 200℃

の破断面は、いずれの場合も十分に緻密化しており、異常な粒成長等は認められず、未被覆試料を非水系にて調製したものと比べ遜色が無かった。図はTable 2 ③の結果である。最後に種々の前処理を施した時の前処理条件と粉体・焼結体特性を前報の結果とあわせてTable 4, 5に示す。

5. 結果の検討

5.1 製造法の異なるAlN粉体の表面状態について

AlN粉体の表面状態は、酸化物(アルミナ)の状態に近いことが一般に知られている⁴⁾。浸漬熱の測定結果

Fig. 9 SEM micrograph of AlN sintered body

(Fig. 5)より、還元窒化粉体の表面は酸化物(アルミナ)の状態に近いことが分かる。これに対し直接窒化粉体は、そのままでは酸化物的挙動を示さなかった。しかしこれに200℃の酸化処理を施すと、徐々に酸化物的挙動を示すことが観察された。Fig. 6より、出発酸素量は、直接窒化粉体の方が還元窒化粉体より低かった。しかしこれに、200℃酸化処理を施すと、処理時間の増加に伴い、還元窒化粉体の値に近くなっていくのが観測された。これより直接窒化粉への従来法でのナイロン被覆が困難だったのは、低い酸化状態にある直接窒化粉に、還元窒化粉体と同様の処理を適用することができなかったためと考えられる。

Table 5 Characteristics of green and sintered compacts

Sample	Green		Sintered compacts	
	Organic content (%)	Form-ability	Bulk density	Thermal conductivity (W/m·K)
A	4.00	○	3.36	152
B	4.00	○	3.30	142
C	21.00	△	3.35	155
D	20.79	△	3.25	50
E	11.66	◎	3.32	122
F	8.00	◎	3.32	156

◎ : good, ○ : normal, △ : no-good

5.2 固-液界面重合法の特徴

Table 5に示すように、新被覆法は前被覆法に比べ成形性に優れている。これは二次混合の前の乾燥工程により、過剰な溶媒分が揮散し、総有機物分量の減少と、溶媒を包含しないカプセル化が可能となったためと思われる。また、5.1節で述べたようにAIN粉体の表面は製造方法により異なるが、Table 2の①に示したように、酸化処理を行なわない直接窒化粉体にもナイロン被覆が可能であることが確認された。これは、モノマーA溶液中での混合後の乾燥工程時に粉体表面にモノマーAが濃縮されることで、表面状態によらず被覆が可能となったのではないかと考えている。更に、固-液界面重合法でAIN粉体表面に作成されたナイロン被膜は、(Fig. 7より)水中での安定性に優れ、(Fig. 9より)焼結を疎外しないため実プロセスでの使用に問題は無いと推定される。

5.3 新被覆法の前処理条件が熱伝導率の値の及ぼす影響について

Table 2において新被覆法の前処理(酸化処理時間・添加モノマーA量)の違いにより熱伝導率の値が変化することが確認された。AIN焼結体の高熱伝導化を妨げる物質としては、酸素・Si・Fe・Mgなどが一般には知られている⁹⁾。しかし酸素量は酸化処理時間に対応して増加している(Fig. 6)にもかかわらず、熱伝導率の値は15分の酸化処理(Table 2③)で最大であった。また同じ15分の処理時間(Table 2②, ③)においても、添加するモノマーA量の違いで熱伝導率の値は変化した。このときSiカップリング剤の添加量はすべて一定であった。Fig. 8に見られるAIN以外の3種類のピークは、いずれもAIN焼結体の結晶粒界相成分として存在しており、 $Al_2Y_3O_{12}$ ・ $AlYO_3$ ・ $Al_2Y_4O_9$ の順に酸素トラップ効果が高くなり、これらの生成に伴い熱伝導率の値が増加すると言われている⁹⁾。Table 3より固-液界面重合法にてナイロン被覆したTable 2①~⑥の焼結体についてはすべて、 $Al_2Y_3O_{12}$ の生成が認めら

れ、A(未被覆・非水系成形)の焼結体では、これは認められなかった。また、 $Al_2Y_3O_{12}$ のピークのAINピークに対する相対強度比が大きいものでは、かさ密度が大きくなる傾向も確認された。熱伝導率の高かった③とAを比較すると、 $Al_2Y_4O_9$ の相対強度比は③の方が大きく、 $AlYO_3$ の相対強度比はAの方が大きかった。酸化処理時間が等しくモノマーAの添加量の異なる②と③を比較すると、 $Al_2Y_3O_{12}$ の相対強度比は②の方がやや大きく、 $Al_2Y_4O_9$ の相対強度比は③の方が大きくなっている。①については、 $Al_2Y_4O_9$ は大きい、 $Al_2Y_3O_{12}$ の相対強度比も大きく熱伝導率の値は低い。これより生成した粒界相成分の量比の変化が熱伝導率の変化に影響を与えたのではないかと考えている。しかし、④においては $Al_2Y_4O_9$ の強度比が大きく、 $Al_2Y_3O_{12}$ の強度比が小さいにもかかわらず熱伝導の値は③より低くなっており、生成物ピークのAINピークに対する相対強度比だけでは説明できない部分もあり、今後の検討を要する。

6. 結 言

以上の結果および考察より以下の知見を得た。

(1)AIN粉体の表面状態は、製造方法により異なるが、直接窒化AIN粉体の場合、酸化処理を加えることで、還元窒化AIN粉体の表面状態に近づけることができる。

(2)AIN粉体の新被覆法(固-液界面重合法)は前被覆法(液-液界面重合法)と比べ成形性に優れ、カプセル内に溶媒を包含せず、AIN粉体の製造の履歴によらず被覆が可能であり、前被覆法同様、水中での安定性に優れ、焼結体の外観も良好であった。

(3)新被覆法において、表面酸化処理時間とモノマーA添加量のバランスで熱伝導率の値が大きく変化し、値の高かったものについては $Al_2Y_4O_9$ の相対強度比が大きい事が確認された。

[謝辞] 本文の執筆にあたり、ご指導を戴きました宇都宮大学宇津木教授に感謝の意を表します。

References

- 1) Kondou T. and M. Koishi : Microencapsulation (1977)
- 2) Ito J., H. Miyamoto, K. Izumi and K. Tashiro : Preprint of Autumn Meeting of the Soc. of Powder Technol., Japan, p. 22, Tokyo(1988)
- 3) Inoue K., R. Shoji, A. Sakon and M. Arakawa : J. Soc. Powder Technol. Japan, 26, 23(1989)
- 4) Utsugi H., A. Endo, N. Suzuki and K. Ono : J. Chemical Soc. Japan, Chemistry and Industrial Chemistry, 6, 1265(1985)
- 5) Kuramoto, N., H. Taniguchi, Y. Numata and I. Aso : J. Ceram. Soc., Japan, 93, 517(1985)
- 6) Mizutani, N. and K. Shinozaki : Bull. Ceram. Soc., Japan, 26, 738(1991)