

浮上 Al 粒子の窒化反応による AlN の合成

堀田憲康・木村勇雄・築野章人・斎藤夏風・松尾重友*

(新潟大学 工学部 化学工学科)
*現在：前田製管(株)

Synthesis of AlN by the Nitridation of the Floating Al Particles in N₂ Gas

Noriyasu HOTTA, Isao KIMURA, Akihito TSUKUNO,

Natsukaze SAITO and Shigetomo MATSUO*

(Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Niigata University)
8050, 2-no-cho, Ikarashi, Niigata-shi 950-21
*Now with Maeta Concrete Works, Ltd.

The nitriding reaction of floating Al particles in N₂ gas was studied at 1350°-1550°C. The hollow spherical and fibrous AlN's formed were examined by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The nitriding reaction of floating Al particles in N₂ gas proceeded in the following four steps: (i) floating Al particles melted and became spherical by surface tension, (ii) up to 1350°C the nitriding reaction was controlled by the diffusion of nitrogen through the AlN surface layer, (iii) cracks propagated in the AlN layer at 1400°-1550°C. The nitriding reaction rapidly proceeded with the eruption of internally melted Al, (iv) the eruption of Al also caused the nitriding reaction between vaporized Al and N₂ gas to form AlN, resulting in hollow spherical AlN and fibrous AlN. The synthesized AlN was white, indicative of high purity. Since the particle size of floating Al was determined by controlling the N₂ gas velocity, the classification of Al particles was possible. The mean size and size distribution of hollow spherical AlN particles formed were controlled within the range 4 to 12 μm. The hollow spherical AlN particles were so brittle that they were easily crushed to fine particles even by fingers. Thus obtained AlN particles were very fine and had narrow size distribution of 0.1-0.2 μm. [Received July 17, 1986]

Key words: Al particle, Floating particle, Nitridation, Hollow spherical AlN, Fibrous AlN, Fine AlN powder

1. 緒 言

AlN (窒化アルミニウム) は共有結合性の高い化合物で、耐熱性、耐食性および高熱伝導性を有し、金属溶融るつば材、高強度材および IC 用基板材としての応用用途が期待される材料¹⁾である。

この AlN 粉末の合成方法としては、種々報告されているが、工業的には主にアルミナの還元窒化法²⁾⁻⁵⁾が用いられている。しかし、この製造方法は回分方法であり、連続製造が難しいという欠点を有している。

本研究では、微細な AlN 粉末を合成するために、窒素 (N₂) 気流中に Al 粒子を浮上させての直接窒化反応を行い、この AlN の性状、生成過程および連続式製造方法への可能性を検討した結果について報告する。

2. 実 験

実験に使用した Al 粉末はアトマイズ粉末 (昭和アルミニウム製) であり、その性状を表 1 に示す。この Al 粉末を、N₂ ガス中、約 100 °C で十分に乾燥した後使用した。また、使用した N₂ ガスは純度 99.999% のものである。

実験装置の概略を図 1 に示す。内径 28 mm、外径 32

mm、長さ 1000 mm のアルミナ管を窒化反応器に用いた。このアルミナ管の下端に、50 μm 粒の SiC 多孔板を挟んだ同じ径のガラス管を接続し、その多孔板上に約 13 g の Al 粉末を充填して試料供給部とした。次いで、N₂ ガスを上記焼結多孔板の下部から導入することにより、Al 粉末を窒化反応器中に浮上させて窒化反応を行った。反応後の生成粉末は反応器の上端に接続した管中で室温まで冷却し、その管の先端に取り付けた濾紙で捕集した。反応温度は 1350°-1550°C の範囲で、N₂ ガス流速は室温基準で 0.3~3 l/min の範囲で行った。また、窒化反

Table 1. Properties of Al powder.

Particle size:	7.4 μm
Metallic impurities, ppm:	
Fe	600
Si	400
Cu	40
Zn	30
Ga	30
Mn	10
Ti	10
Zr	10
Pb	10

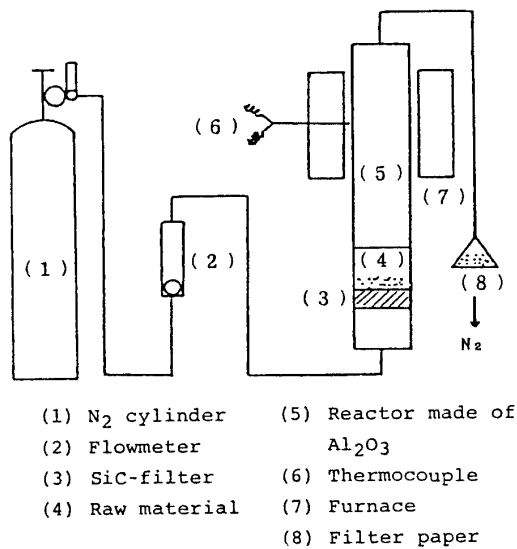


Fig. 1. Experimental apparatus.

応時間は、Al 粒子が反応器中に滞留する時間を測定して求めた。

得られた生成物について、X線回折より窒化反応率を算出し、また走査型電子顕微鏡 (SEM) により表面状態を観察し、粒径分布および平均粒径を求めた。

3. 結果と考察

3.1 生成粉末の性状観察と反応率

窒化反応により得られた粉末は架橋現象が認められ

ず、比較的流動性に富む微粉末であった。用いた原料粉末の Al は灰色であったが、窒化反応後の粉末は反応温度が高く、反応時間が長いものほど灰白色から白色に変化した。特に反応温度が 1500°C および 1550°C の場合で、N₂ ガス流速 0.3 l/min すなわち反応時間約 5 秒の粉末は、純白に近い色を示した。この粉末の X 線回折では、AlN の回折像以外は検知されなかった。また、工業的に製造した AlN 粉末は灰白色を示すものが多いが、高純度の AlN 粉末は純白に近い色を示すと報告されている⁶⁾。したがって、本実験で得られた AlN 粉末は純度が高いものと期待される。

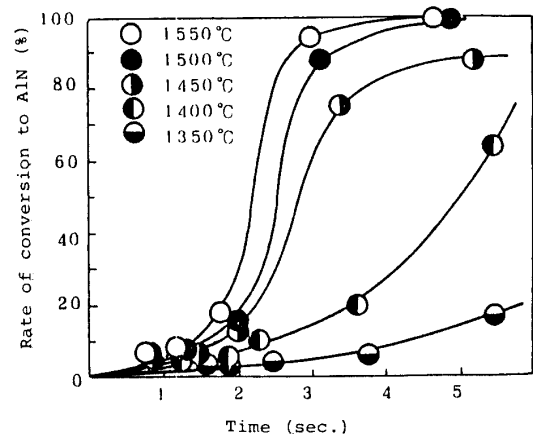
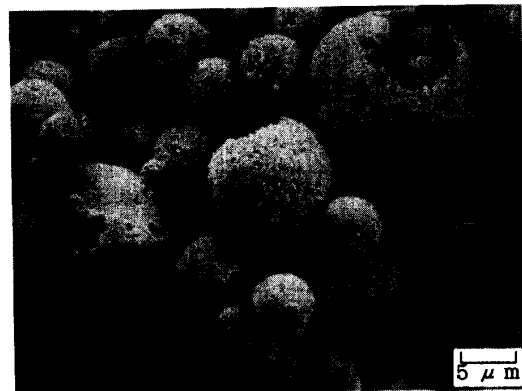


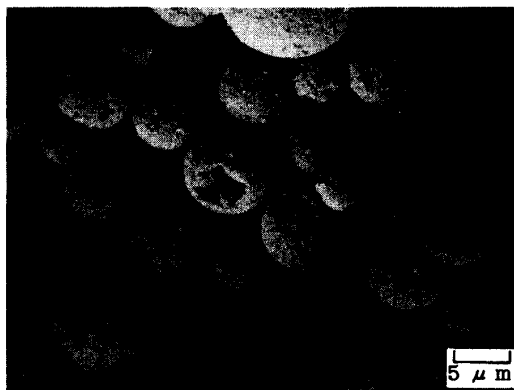
Fig. 2. Ratio of conversion to AlN vs. reaction time.



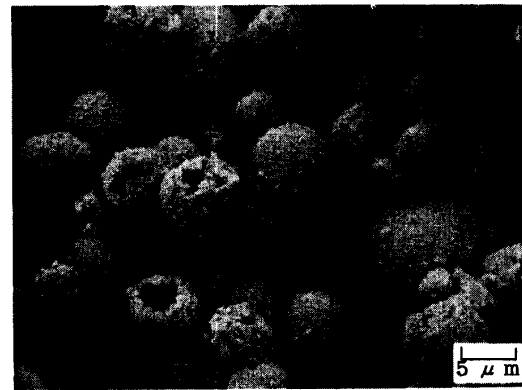
(a) Al-starting powder



(b) 1400°C



(c) 1450°C



(d) 1500°C

Fig. 3. SEM photographs of Al and AlN particles.

(a) Al particles of raw material, (b)-(d) AlN particles at N₂ gas velocity of 1.0 l/min.

次に、Al は窒化反応によって AlN にのみ転化すると報告されていることから⁷⁾、窒化反応後得られた粉末について、Al (111) と AlN (100) の回折強度値を測定し、これらの相対強度比 I_{Al}/I_{AlN} を求め、あらかじめ作製した検量線をもとに Al の窒化反応率を算出した。このようにして得られた反応率と時間の関係を図 2 に示す。反応率は、1350°C では反応時間に対して漸増し、1400°C では反応時間に対して急激な増加曲線を示した。しかし、1450°C 以上では反応率が約 75% までは急激に増加し、その値以上になると再び漸増を示した。これらのことから、1350°C では Al 表面に生成した AlN 層を通しての N₂ ガスの拡散が反応律速であり、1400°C では生成した AlN 層の崩壊を伴う熔融 Al と N₂ ガスの反応が起こっていることが考えられる。なお、N₂ ガス流速 0.3 l/min すなわち反応時間約 5 秒、反応温度 1500°C 以上で反応率 100% の AlN 粉末を得た。また、反応器壁には繊維状 AlN が生成していた。

3.2 粒子表面の SEM 観察

窒化反応による粒子表面の変化を SEM 観察した結果について、その一例を図 3 に示す。図中 (a) に原料粉末の Al を示し、(b)、(c) および (d) に N₂ ガス流速 1.0 l/min で、反応温度がそれぞれ 1400°、1450° および 1500°C で得られた粉末を示す。原料の Al 粉末は球状粒子ではなかったが、窒化反応後はすべて球状粒子であった。しかも、反応温度が高くなるにしたがって表面の粗さが著しくなり、AlN 層を破って内部の未反応 Al が飛び出した跡と思われる穴が観察された。

次に、反応率が 100% になった場合の粒子表面観察結果の例として、反応温度 1500°C、N₂ ガス流速 0.3 l/min のものを図 4 に示す。図中の (a) は浮上窒化反応後の粒子であり、先の図 3 に示した粒子よりも表面の凹凸が極めて著しかった。(b) は指圧でつぶした場合で、粒径が 0.1~0.3 μm の非常に粒径のそろった微細な球状粒子になった。(c) は乳鉢で粉碎した場合で、粒径が 0.1~0.2 μm となり、(b) の指圧による粉碎の場合に類似していた。すなわち、窒化反応の完結した AlN 粒子は非常に柔らかく、粉碎機によらずとも指圧のみで微粒

子にすることが可能であった。このような微粒子は工業的に製造されている AlN 粉末の粒径^{4),5)}よりも約 1 桁小さいので、焼結性に富むことが期待される。

3.3 中空球状 AlN 粒子の粒径分布と平均粒径

SEM 観察により反応後の粒径を求め、N₂ ガス流速および反応温度が粒径分布と平均粒径に及ぼす影響について調べた。1400°C を例として、N₂ ガス流速を変えた場合の粒径分布曲線を図 5 に示す。N₂ ガス流速が小さいほど粒径分布は狭く、平均粒径も小さかった。例えば、N₂ ガス流速 0.3 l/min では、最小の平均粒径である約 4 μm の中空球状 AlN 粉末が得られ、N₂ ガス流速 3 l/min では、最大の平均粒径である約 12 μm のものが得られた。この窒化反応方法を用いると、一定の室温基準の N₂ ガス流速に対して浮上する Al 粉末の粒径が決定され、この分級効果を利用して、反応時間、粒径分布および平均粒径を制御した AlN 粉末が得られることがわかった。

また、この浮上 Al 粒子の窒化反応による AlN 粒子の合成方法は、粒子の浮上、窒化反応、合成粉末の捕集というプロセスから成るので、連続的 AlN 粉末の製造方法としての期待がもてるものと思われる。

3.4 浮上 Al 粒子の窒化反応機構

以上述べた Al 粒子の窒化反応過程は、先の報告⁷⁾で推定した Al 粒子の窒化反応モデルに極めてよく似てい

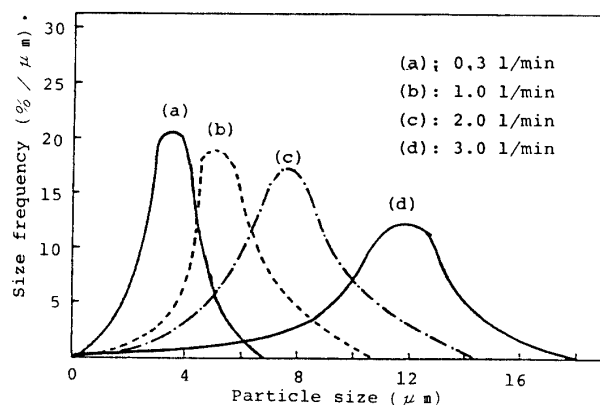


Fig. 5. Particle size distribution curves nitrided at 1400°C.



(a) As-prepared (b) Crushed under finger-pressure (c) Ground with mortar for a minute

Fig. 4. SEM photographs of AlN particles prepared at 1500°C (N₂ gas velocity 0.3 l/min).

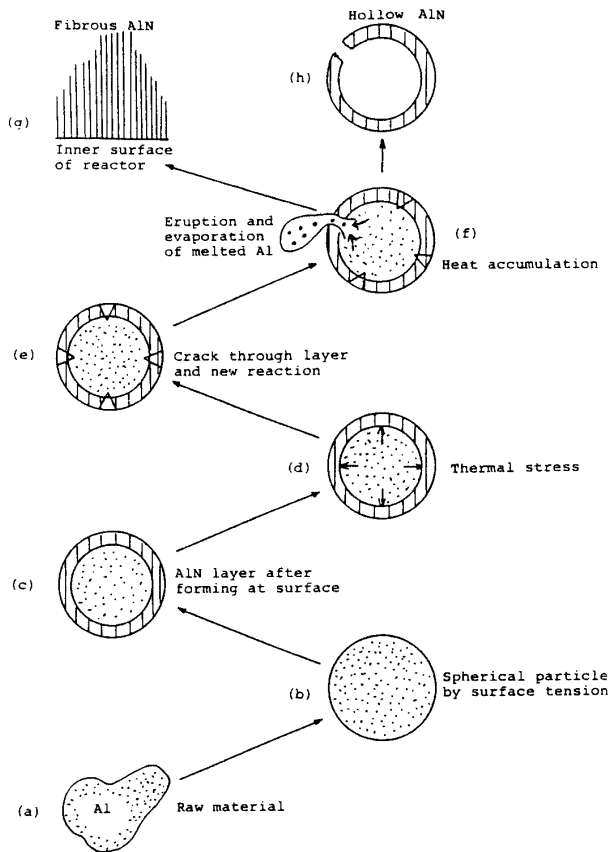


Fig. 6. Nitriding process of Al particle.

た。この浮上する Al 粒子の窒化反応に対しても反応モデルを推定した。これを図 6 に示す。(a) のように原料

の Al 粒子は球状ではないが、Al の融点 (660°C) 以上の炉内位置まで浮上すると熔融し、(b) のように表面張力で球状の液滴になる。この液滴と N_2 ガスが反応して、(c) のようにその表面に AlN 層が生成する。 1400°C 以上になると、熔融 Al と AlN の熱膨張係数の差 (Al: 2.5×10^{-5} , AlN: 5.7×10^{-6})^{5), 8)} あるいは蒸気圧の差 (Al: 10^{-1} Torr, AlN: 10^{-3} Torr)⁹⁾ に起因する応力が (d) のように AlN 層に生じ、そのために (e) のように AlN 層表面にき裂が発生し、(f) のように内部の熔融 Al が粒子外に飛び出す。そこで、(h) のように中空球状 AlN が生成し、また、熔融 Al の飛び出しに伴った Al 蒸気と N_2 ガスとの反応で反応器壁に (g) のような繊維状 AlN が生成する。

文 献

- 1) 米屋勝利, セラミックス, 20, 506-12 (1985).
- 2) 石井正司, 特許広報, 特公昭 49-45479.
- 3) 倉元信行, 谷口人文, 公開特許広報 (A), 特開昭 60-77111.
- 4) 米屋勝利, 柘植章彦, 井上 寛, 大田博康, 公開特許広報 (A), 特開昭 58-91019.
- 5) 倉元信行, 谷口人文, 公開特許広報 (A), 特開昭 60-60910.
- 6) G. Long and L.M. Foster, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 53-59 (1959).
- 7) 松尾重友, 堀田憲康, 西脇勇二, 窯協, 83, 490-96 (1975).
- 8) 日本金属学会編, “金属便覧”, 丸善 (1960) p. 743.
- 9) D. R. Stull (Editor), JANAF Tables of Thermochemical Data, Dow Chemical Co., Midland, Mich. (1965).