

浮上窒化反応による AlN 微粉末の連続合成と性質

堀田 憲康・木村 勇雄・一箭 健治・齋藤 夏風・

安川 三郎・多田 清志*・北村 照夫*

(新潟大学工学部化学工学科, 950-21 新潟市五十嵐 2 の町 8050)
*昭和アルミニウム (株), 590 堺市海山町 6-224

Continuous Synthesis and Properties of Fine AlN Powder by Floating Nitridation Technique

Noriyasu HOTTA, Isao KIMURA, Kenji ICHIYA, Natsukaze SAITO,
Saburo YASUKAWA, Kiyoshi TADA* and Teruo KITAMURA*

(Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Niigata University, 8050, Ikarashi 2-no-cho, Niigata-shi 950-21
* Showa Aluminum Corporation, 6-224, Kaisan-cho, Sakai-shi 590)

Fine AlN powder was synthesized continuously at 1350°-1550°C by the floating nitridation technique. The nitriding temperature was reduced by using ultrapure Al and N₂ gas as raw materials. The obtained AlN powder was pure with trace amounts of metallic impurities and oxygen. The primary particle size of AlN powder obtained was 0.1 μm with 86% secondary particles in the range from 0.1 to 0.8 μm. The hollow spherical powder was obtained when unreacted-Al remained. The formation process of the fine AlN powder was presumed to be constituted by several elementary reaction processes, i. e., formation of a thin oxide layer on Al particles; disintegration of the thin oxide layer; formation of an AlN layer; disintegration of the AlN layer; eruption of ultrafine Al droplets and Al vapor from the inside of particle; and formation of fine AlN particles by reaction of these Al's and N₂ gas. This AlN powder had good sinterability, and transparent AlN ceramics were obtained without any sintering aids.

[Received December 1, 1987; Accepted March 24, 1988]

Key-words : Al powder, N₂ gas, Fine AlN powder, Particle size distribution, Continuous synthesis, Floating nitridation technique, Nitridation mechanism, Transparent AlN ceramics

1. 緒 言

窒化アルミニウム (AlN) は共有結合性の高い化合物で、耐熱性と耐食性に優れ、高熱伝導性を有していることから、金属熔融るつば材、高強度材及び IC 用放熱基板材としての応用が期待されている材料である¹⁾。この AlN 粉末はアルミナ (Al₂O₃) の還元窒化法²⁾⁻⁵⁾及びアルミニウム (Al) の直接窒化法^{6),7)}により工業的に製造されている。しかし、難焼結性であるためその性質の改善を目的とした粉末の微細化、あるいは、機能性の改善を目的とした高純度化が計られている。

著者らは先に、窒素 (N₂) ガス中に浮上する Al 粒子の窒化反応により、平均粒径約 0.2 μm の粉末状 AlN と繊維状 AlN を合成し、この粉末の連続的製造の可能性について報告した⁸⁾。

本研究では、先の原料よりも高純度の Al 粉末と N₂ ガスを使用し、実験装置を改良して、直接窒化法による AlN 微粉末の連続的合成を行った。この AlN 微粉末の性状、生成過程及び焼結特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 粉末は純度 99.99%、平均粒径 15 μm のアトマイズ粉末 (昭和アルミニウム製) である。この粉末に含まれる金属不純物及び酸素量を表 1 に示す。また、使用した N₂ ガスは純度 99.9995% (テイサン製) である。実験装置の概略を図 1 に示す。内径 35 mm、長さ 1000 mm の Al₂O₃ 管を窒化反応器に用い、垂

Table 1. Properties of raw Al powder.

Particle size : 15 μm	
Oxygen content: 0.05wt%	
Metallic impurities, ppm:	
Fe	48
Si	24
Cu	21
Mg	5
Cr	4
Zn	2
Mn	2
Ti	1

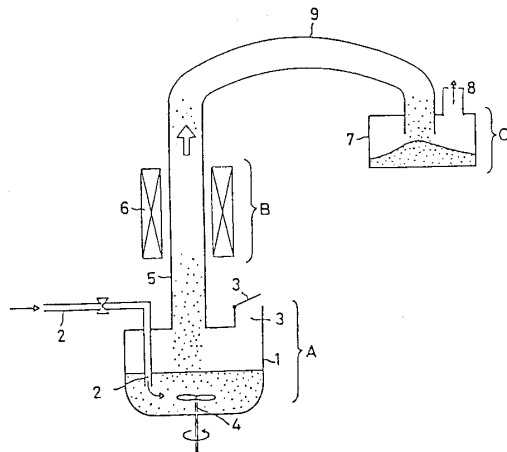


Fig. 1. Schema of experimental apparatus.

A : Source of supply,
 B : Nitriding reactor,
 C : Separator,
 1 : Container for Al powder, 2 : N₂ gas inlet, 3 : Al powder inlet, 4 : Agitator, 5 : Al₂O₃ tube, 6 : Heater, 7 : Separator, 8 : N₂ gas outlet, 9 : Silicone tube

直に設置した。この Al₂O₃ 管の下端に、約 120 g の Al 粉末を充填した原料供給部を取り付け、この粉末をかはん機でかくはんしながら N₂ ガスを吹き込み、加熱した窒化反応器中に浮上させて窒化反応を行った。この浮上する Al 粉末の N₂ ガスに対する濃度は約 40 mg/l であった。生成した AlN 粉末を窒化反応器の上端に接続した捕集器で捕捉した。また、反応器壁に生成した繊維状 AlN は、粉末供給部と反応器の間に設置した捕集器中に、O-リング状に加工したタングステン線で割り落とし、AlN 粉末の連続合成を可能にした。反応温度は 1350°~1550°C、N₂ ガス流速は室温基準で 0.5~3.0 l/min とし、反応時間は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 AlN 粉末については、X 線回折による相の同定と反応率の算出、走査型電子顕微鏡 (SEM) による粒子表面の観察と粒径の測定、遠心沈降粒度分布測定機による粒度分布の測定、BET 法による比表面積の測定、Kjeldahl 法による窒素量の分析、ICP 発光分光分析による金属不純物量の分析、LECO TC 136 による酸素量の分析、を行った。得られた 1 次粒子径約 0.1 μm の AlN 微粉末の焼結性は、N₂ 雰囲気中、1700°~2000°C、15~180 min、30 MPa の印加圧でホットプレス焼結し、相対密度の測定と破面の SEM 観察により評価した。

3. 結果と考察

3.1 窒化反応率

窒化反応後得られた粉末についての X 線回折からでは、AlN 相のみが生成した。そこで、Al(111)と AlN(100)の X 線回折強度を測定し、これらの相対強度比 I_{Al}/I_{AlN} を求め、あらかじめ作成した検量線をもとに Al の窒化

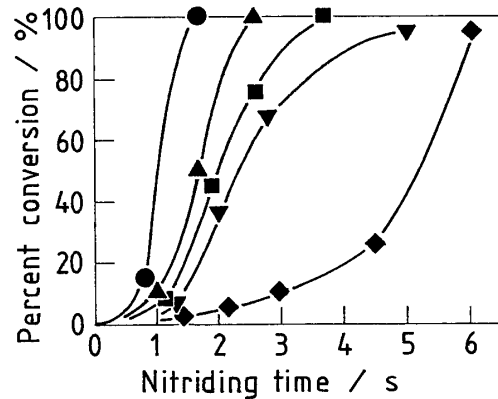


Fig. 2. Change in percent conversion to AlN with nitriding time.

Symbols correspond to respective nitriding temperatures as ● : 1550°, ▲ : 1500°, ■ : 1450°, ▼ : 1400°, and ◆ : 1350°C

反応率を算出した。この反応率と反応時間の関係を図 2 に示す。各反応温度の窒化反応の初期においては、反応率は反応時間に対して指数関数的な増加曲線を示している。これは、金属の窒化反応が生成した窒化物層を通しての N₂ の拡散律速で進行する場合に見られる放物線的な増加曲線とは異なる。このことから、粒子表面に生成した AlN 被膜を通しての N₂ の拡散が反応律速ではないと考えられる。この増加曲線は先の報告⁸⁾のものと似ていたもので、ここでも同じように、Al 粒子表面に生成した AlN 被膜の崩壊を伴った窒化反応が進行しているものと思われる。反応温度 1350°C、反応時間約 6 s (N₂ ガス流速 0.5 l/min) で、反応率は約 95 % になり、先の報告⁸⁾で使用した原料の同一反応条件における反応率約 20% に比較すると、著しく増大した。また、1400°C 以上の反応温度における比較でも、反応率は同一反応時間に対して著しく増大した。その結果、反応率 100% の AlN 粉末が得られる反応温度は 1500°から 1450°C に低下し、そのための反応時間も短くなった。この理由としては以下のことが考えられる。本研究で使用した Al 粉末は、酸素含有量を減らすための特別な製造法を採用し、粉末の製造直後に真空包装をして、原料粉末表面の酸化被膜の生成を抑制したものである。その結果、酸素含有量は 0.05 wt % 未満になり、先の Al 原料の 0.17 wt % よりも少ない。また、使用した N₂ ガスの酸素含有量は 1 ppm 未満で、先に使用したその 1/3~1/5 の値を有する、更に高純度なものである。すなわち、このような原料中の酸素の減少による効果で、より低い温度で窒化反応が進行するようになる。

3.2 生成粉末の性状と表面観察

窒化反応により得られた粉末は反応率 100% 未満のものが灰色あるいは灰白色を、反応率 100% のものが純白色を示した。

窒化反応による粒子表面の変化を SEM 観察した結果

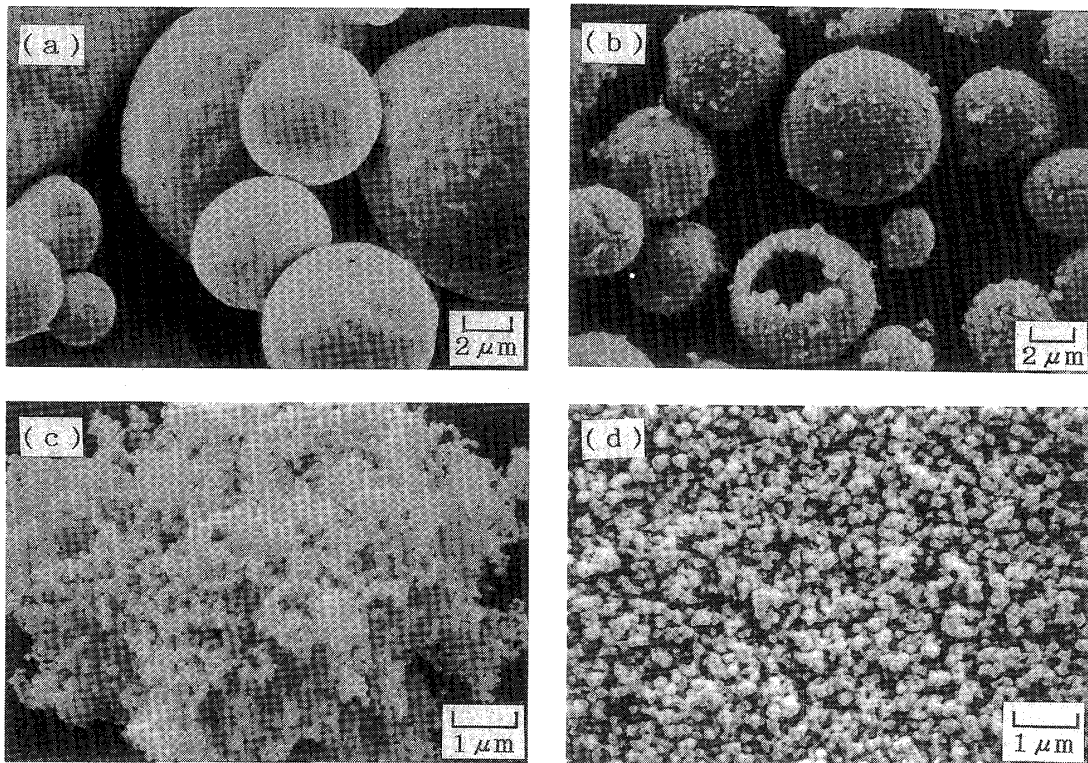


Fig. 3. SEM photographs of AlN particles.

(a) Al-starting powder, (b) Synthesized at 1350°C for 4.5 s, (c) and (d) Synthesized at 1550°C for 2.6 s

について、その一例を図3に示す。図中、(a)は原料粉末のAlである。表面の滑らかな球状粒子であることが分かる。(b)は反応温度1350°C、反応時間4.5 s (N₂ガス流速0.7 l/min)で窒化した反応率35%の粒子である。中空球状の粒子表面に、反応初期に生成した0.1~0.2 μm厚さのAlN被膜を破って、内部の未反応Alが飛び出した跡の穴が観察される。このような中空球状を維持するためには、粘結材の役割をする未反応Alの残存が必要である。(c)と(d)は反応温度1550°C、反応時間2.6 sで窒化した反応率100%の粒子である。(c)は約0.1 μmの1次微粒子が凝集して約10 μmの2次粒子を形成しており、(d)はこれら1次微粒子が分散状態にあるように見える。これらのうち、捕集器に捕捉される反応率100%のAlN粉末は(d)の性状の方が大部分を占めた。なお、(c)の粒子はもろいので指圧により簡単に(d)の性状に粉砕ができた。この1次粒子約0.1 μmの大きさは先の報告⁸⁾で得られた値の約半分であった。この理由については現在のところ不明である。

次に、反応温度1550°C、反応時間2.6 sで窒化した反応率100%の粉末の粒度分布を図4に示す。この粉末はメジアン径が0.35 μm、モード径が0.30 μmであり、0.8 μm以下のものが86 wt%を占める。これは、市販のAlN粉末と比較すると極めて粒度分布が狭く、かつ微細である。また、比表面積の測定値は8 m²/gとなり、同じく市販粉末の2倍以上の値となった。これらのことから、この粉末は焼結性に富むことが期待される。

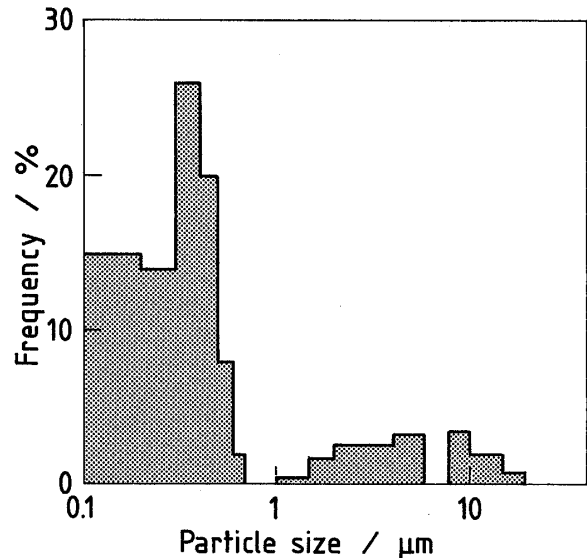


Fig. 4. Particle size distribution of the powder synthesized at 1550°C for 2.6 s.

上記の反応率100%のAlN微粉末中に含まれる金属不純物、酸素及び窒素の量を表2に示す。Feは11 ppm、Siは36 ppm、酸素は1.2 wt%であり、透光性焼結体を作製できると報告されている⁹⁾市販粉末のそれらに近い値である。

3.3 AlN微粉末の生成過程

著者らは先の報告^{7),8)}で、Al粒子の窒化反応過程をモデル図に示して説明した。しかし、本実験では、原料中の酸素を減少すると低い温度で窒化反応が進行し、また、

Table 2. Properties of AlN powder synthesized at 1550°C for 2.6 s.

Specific surface area:	
	8m ² /g
Nitrogen content:	33.3wt%
Oxygen content :	1.2wt%
Metallic impurities, ppm:	
Fe	11
Si	36
Cu	10
Mg	2
Cr	4
Zn	1
Mn	1
Ti	1

粉末捕集器に捕捉された AlN 粉末の大部分が微細なものであることから、粒子表面に生成する AlN 被膜の崩壊を伴う窒化反応過程に対し、微量酸素による酸化被膜生成の影響が考えられる。そこで、先の窒化反応過程に一部修正を加える。反応器中を浮上する Al 粒子は、その酸化反応の方が窒化反応よりも速いと報告されている¹⁰⁾ので、N₂ ガス中の酸素あるいは水分と反応して表面に薄い酸化被膜が生成する。この粒子が窒化反応器の高温部に浮上すると、その酸化被膜が除去されるかあるいは壊れて窒化反応が開始し、AlN 被膜が生成する。以上の理由で、原料中の酸素が少ないほど粒子表面に生成する酸化被膜が薄く、その被膜の除去が容易となり、低い温度での粒子表面に対する AlN 被膜生成が起こるため、窒化反応が進行するようになる。次に、この AlN 被膜(厚さ 0.1~0.2 μm)に Al との熱膨張差に起因した熱応力で亀裂が発生し、内部の溶融 Al が微小液滴状になって飛び出すとともに Al の蒸発量が多くなる(平衡蒸気圧は 1550°C で約 1 Torr¹¹⁾)。この Al 蒸気と N₂ ガスとの気相反応、更には Al 微小液滴と N₂ ガスとの気液反応により AlN 微粉末が生成する。以上のように、原料粉末よりも極めて微細な AlN 粉末が生成されるので、この生成粉末は N₂ ガスにより、反応器から輸送管を通

て効率良く捕集器に輸送することが可能になる。

3.4 AlN 微粉末の焼結性

反応温度 1550°C、反応時間 2.6 s の窒化反応で合成した反応率 100 % の AlN 微粉末について、ホットプレス焼結した場合の相対密度を表 3 に示す。焼結時間 180 min の場合、相対密度は、1700°C の焼結では 91.0 % であったものが、焼結温度を高くするにつれて大きくなり、1900°C の焼結では 98.0 %、2000°C では 99.9 % に達した。比較のために、市販の AlN 粉末を 2000°C で同じように焼結したところ、相対密度は 98.2 % となり、本研究で得た AlN 粉末の方が緻密化した。相対密度が 98.0 % 以上の緻密な焼結体は、薄く切断後両面を研磨して 0.7 mm の厚さにした場合、いずれも透光性を示した。特に、相対密度が 99.9 % の焼結体はわずかに着色していたものの、図 5 (a) に示すように焼結体の下の文字が明瞭に見えるほど透光性に優れていた。このことから、助剤なしでも透光性を示すほど焼結性に優れた粉末であることが分かる。焼結体が透光性を示すためには気孔が小さいこと、その数が少ないこと、第 2 相が存在しないことなどが必要とされる¹²⁾。図 5 (b) は (a) に示した焼結体の破断面の SEM 写真である。粒界には気孔あるいは第 2 相の析出物は観察されない。これは、本研究で得た AlN 粉末が微細かつ高純度であることに起因するものと考えられる。

Table 3. Relative densities of AlN ceramics hot-pressed under 30 MPa.

Temperature (°C)	Time (min)	Relative density (%)
1700	180	91.0
1800	180	95.0
1900	180	98.5
2000	15	95.5
	60	98.5
	120	99.5
	180	99.9

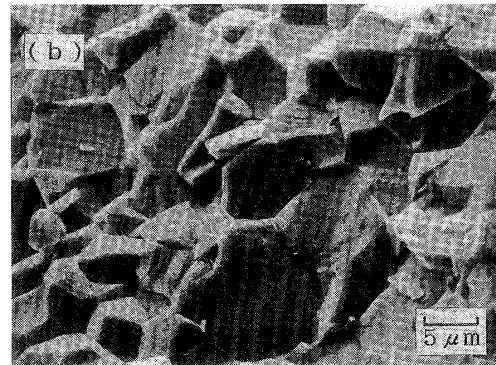
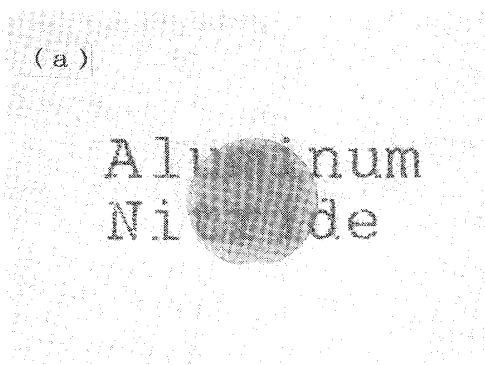


Fig. 5. Photographs of AlN ceramics hot-pressed at 2000°C for 180 min under 30 MPa. (a) Demonstration of transparency, Thickness: 0.7 mm; Diameter: 8 mm, (b) Fracture surface

4. 結 言

N_2 ガス中を浮上する Al 粒子の直接窒化反応により AlN 微粉末を連続的に合成した。この AlN 微粉末の性状、生成過程及び焼結性を検討し、以下の結論を得た。

(1) 酸素含有量の少ない Al 及び N_2 ガスを原料として使用することにより、AlN 微粉末の合成温度を低くすることが可能である。

(2) 未反応の Al が残る反応条件では、中空球状の粉末が生成する。

(3) AlN 微粉末は、純白色で、1 次粒子径約 0.1 μm の集合体からなり、0.8 μm 以下の 2 次粒子が 86% を占める粒度分布の狭い性状を有す。この粉末の金属不純物及び酸素含有量は、透光性で特徴づけられる市販高純度 AlN 粉末と同程度である。

(4) AlN 微粉末の生成過程は、Al 粒子表面に生成する酸化被膜が壊れてから、AlN 被膜が生成し、この AlN 被膜の崩壊に伴って、Al の微小液滴と Al 蒸気が粒子外に飛び出し、これらと N_2 ガスの反応による微細な粉末の生成、からなる。

(5) AlN 微粉末は焼結性に優れ、1900°及び 2000°C でホットプレス焼結すると、透光性 AlN セラミックス

が得られる。

謝 辞 本研究を遂行するに当たり、御協力頂いた新潟県工業技術センター・高橋眞一科長、横田優治氏、及びそのグループに対して心より謝意を表します。

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, 拓植章彦, 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) J. C. Charlton and C. C. Evans, Brit. Pat. No. 784126, Oct. 2 (1957).
- 7) 松尾重友, 堀田憲康, 西脇勇二, 窯協, 83, 490-96 (1975).
- 8) 堀田憲康, 木村勇雄, 築野章人, 齋藤夏風, 松尾重友, 窯協, 95, 274-77 (1987).
- 9) N. Kuramoto and H. Taniguchi, *J. Mater. Sci. Lett.*, 3, 471-74 (1984).
- 10) P. Sthapitanonda and J. L. Margrave, *J. Phys. Chem.*, 60, 1628-33 (1956).
- 11) D. R. Stull(Editor), JANAF Tables of Thermochemical Data, Dow Chemical Co., Midland, Mich. (1965).
- 12) 小泉光恵, 島田昌彦, セラミックス, 8, 571-77 (1973).