

AlCl₃ と NH₃ の気相反応による AlN 微粉末の合成

木村 勇雄・堀田 憲康・温井 秀樹・齋藤 夏風・安川 三郎

(新潟大学工学部化学工学科, 950-21 新潟市五十嵐 2 の町 8050)

Synthesis of Fine AlN Powder by Vapor Phase Reaction of AlCl₃ and NH₃

Isao KIMURA, Noriyasu HOTTA, Hideki NUKUI, Natsukaze SAITO and Saburo YASUKAWA

(Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Niigata University,)
(8050, Ikarashi 2-no-cho, Niigata-shi 950-21)

Fine AlN powder was synthesized by vapor phase reaction of AlCl₃ and NH₃ at 720°-1190°C. Most of the powder deposited separately in two regions in the reactor. The powder deposited in the range between the end of AlCl₃-feeding tube and the point 17 cm apart there from consisted of one phase AlN. The particle size and its distribution became fine and uniform at high reaction temperature or at high total flow rate of NH₃ and N₂. Fine powder with the median diameter of 0.16 μm was synthesized at 1190°C and particles were within a narrow range from 0.1 to 3.0 μm. In the range between 20 and 33 cm apart from the end of the AlCl₃-feeding tube, amorphous AlN deposited, which crystallized on heating at 1400°C. By-product, NH₄Cl which coexisted with amorphous AlN, was easily eliminated by heating at 500°C. The formation rate of crystalline AlN was 2.2 g·h⁻¹ and the total yield of crystalline and amorphous AlN was 79%.

[Received August 27, 1987; Accepted October 22, 1987]

Key-words : AlN, AlCl₃, NH₃, Vapor phase reaction, Fine AlN powder

1. 緒 言

窒化アルミニウム (AlN) 焼結体は耐食性、耐熱性に優れ、高い熱伝導性と電気絶縁性を有するため、半導体放熱基板や化合物半導体製造用のつばに実用化されている。AlN 粉末の製造は従来金属アルミニウム (Al) の直接窒化法やアルミナ (Al₂O₃) の還元窒化法等によって行われてきたが、これらの方法で製造した AlN 粉末は比較的粒径が大きく、粒度分布幅が広いため、ち密な焼結体を得ることは難しかった¹⁾。しかし、最近報告された改良法によって合成した粉末は、焼結助剤を用いなくてもち密化する^{2), 3)}。それは、これらの粒径が小さく、かつ揃っていたためであった。すなわち、焼結用原料粉末はこれらの条件を満たしていることが必要であり、しかもその粒径は取り扱いの容易さから 0.1~1 μm の範囲内にあることが望ましい⁴⁾。

気相反応を応用した粉末製造法は、凝集の少ない微細な粉末が得られることを一般的な特徴としており⁵⁾、セラミックス用原料粉末の製造法として有望である。ところが、気相反応法による AlN の合成についての報告は、薄膜の生成やコーティングに関するものがほとんどであり、粉末に関する例は、有機 Al 化合物と NH₃ からの粒径 0.04 μm 以下の超微粉末の合成が報告されている⁶⁾だけで、粒径 0.1 μm 以上の粉末合成に関する報告は見当たらない。著者らは、そのような粉末を合成することを目的として、原料にいずれも安価な塩化アルミニウム

(AlCl₃) と NH₃ を使用する気相反応について研究を行ってきており、その概略は既に報告した⁷⁾。本報においては、生成領域による生成粉末の性状の差異について述べるとともに、反応条件が粒度に及ぼす影響についても更に詳しく検討した。

2. 実 験

2.1 原 料

出発原料としては市販の AlCl₃ (純度 98.0%, 和光純薬工業製) 及び NH₃ ガス (純度 99.9%, 製鉄化学製) を用いた。キャリアガスとしては窒素 (N₂) ガス (純度 99.999%, テイサン製) を用いた。

2.2 気相反応

反応は流通法で行った。実験装置の概略を図 1 に示す。反応管 (d) としては内径 35 mm, 長さ 600 mm のムライト管を使用した。原料の AlCl₃ は耐熱ガラス容器 (a) に充填し、外部からマントルヒーター (b) により 180°~200°C に加熱して昇華させ^{*1)}、ここに導入する N₂ ガスをキャリアガスとして反応管の中央部まで送り込んだ。その導入管にはムライト管を用い、耐熱ガラス容器から反応管までの間を外部からリボンヒーター (c) で保温して、AlCl₃ が反応前に析出しないようにした。NH₃ は別のガラス管を通じて反応管内に導入した。反応管内に導入した AlCl₃ と NH₃ が接触する温度は AlCl₃ 供給

*1) AlCl₃ の昇華点は 178°C⁸⁾。

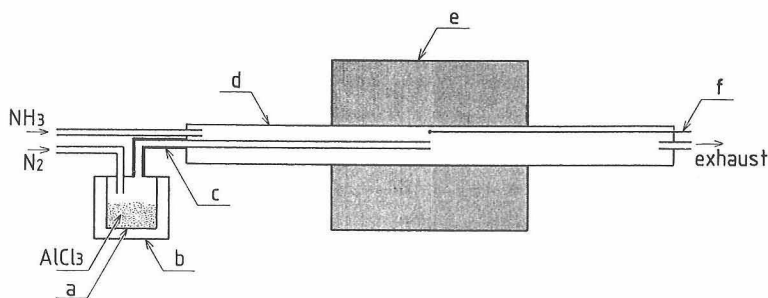


Fig. 1. Schema of reactor assembly.

a : Glass vessel, b : Mantle heater, c : Ribbon heater,
d : Reactor, e : Electric furnace, f : CA thermocouple

口上部に固定したクロメル-アルメル熱電対 (f) によって測定し、これを反応温度とした。反応管内の温度分布は別の熱電対を用いて測定した。気相反応は以下の条件下で行った。

反応温度	720°~1190°C
AlCl ₃ 供給速度	0.28 g·min ⁻¹
NH ₃ ガス流量	133~667 cm ³ ·min ⁻¹
N ₂ ガス流量	67~333 cm ³ ·min ⁻¹

未反応の AlCl₃ や副生成物の NH₄Cl^{*2} が混入した粉末については、NH₃-N₂ 気流中にて 500°C、6 h 加熱することにより、これらを除去した。

2.3 評価

得られた粉末は粉末 X 線回折法 (XRD) 及び赤外分光分析法 (IR) により同定した。粒子の形状は走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。粒度分布は遠心沈降式粒度分布測定装置^{*3}を用いて測定した。窒素量は Kjeldahl 法により求め、酸素量は酸素量測定装置 (Leco, TC 136) を用いて求めた。

3. 結果と考察

3.1 生成粉末の形状

生成した粉末はその大部分が反応管内に沈積した。生成粉末が沈積した領域は反応温度 870°C の場合、AlCl₃ 供給口とそこからガス排出口へ向かっておよそ 17 cm の間、すなわち 400°C までの高温領域と、AlCl₃ 供給口から 20~33 cm の間、すなわち 350°~70°C の低温領域であった。生成粉末の一部は排出されるガスに伴って反応管外に輸送されたが、ガス排出口に接続したトラップにて捕集した。これは低温領域に沈積した粉末と同一のものであることを確認した。17~20 cm の間には何も沈積しなかったため、両領域の粉末は容易に分離して回収することができた。この傾向は他の反応温度においても同様であった。

XRD により、高温領域に沈積した粉末は AlN の単一

相からなることがわかった。一方、低温領域に沈積した粉末は非晶質 AlN と副生成物の NH₄Cl との混合物であることが確認されたが、この粉末に関しては 3.4 節にて詳述する。

図 2 に反応温度 870°C、NH₃ ガス流量 180 cm³·min⁻¹、N₂ ガス流量 150 cm³·min⁻¹ の条件下で得られた生成粉末の SEM 写真を示す。(a) は 400°C 以下の高温領域に沈積した粉末である。わずかな凝集が一部に観察されるものの、ほとんどの粒子は球状の 1 次粒子のまま得られた。その粒径は 1 μm 以下と微細であり、しかも比較的揃っていた。(b) は AlCl₃ 供給口から 3 cm 以内の領域に沈積した粉末である。個々の粒子は多数の柱状結晶が粒子中心から放射状に伸びた形状をなしており、その粒径は不均一であった。このような形状の粒子は AlCl₃ 供給口付近でのみ観察され、その生成量は微量であった。このことから、これらの柱状結晶は生成した AlN 粉末の粒子表面上での不均一核生成によって生じたものと考えられる。

3.2 粒度分布に及ぼす反応温度の影響

図 2 (a) に示したところの、高温領域で AlN の単一相として生成した微細な粉末について粒度分布を測定し、反応温度が粒度分布に及ぼす影響について検討した。反応温度 720°、930° 及び 1190°C、NH₃ ガス流量 180 cm³·min⁻¹、N₂ ガス流量 150 cm³·min⁻¹ の条件下で合成した粉末の粒度分布を図 3 に示す。反応温度 720°C で合成した AlN 粉末は粒度分布幅が 0.3~30 μm の広い範囲に一樣に分布していた。反応温度を高くするにつれて、粒度分布幅は狭くなり、1190°C で合成した AlN 粉末は 0.1~3.0 μm の範囲に分布した。しかも、モード径 0.13 μm を中心とした 0.1~3.0 μm の狭い範囲内にその大部分が集中しており、粒度が極めてよく揃っていた。

これらの粒度分布から求めたメジアン径と反応温度との関係を図 4 に示す。反応温度 720°C で合成した AlN 粉末のメジアン径は 1.45 μm であるのに対して、反応温度 1190°C で合成したものは 0.16 μm と約 10 分の 1

^{*2} AlCl_{3(g)} + 4 NH_{3(g)} → AlN + 3 NH₄Cl

^{*3} 分散媒にはエタノールを使用した。

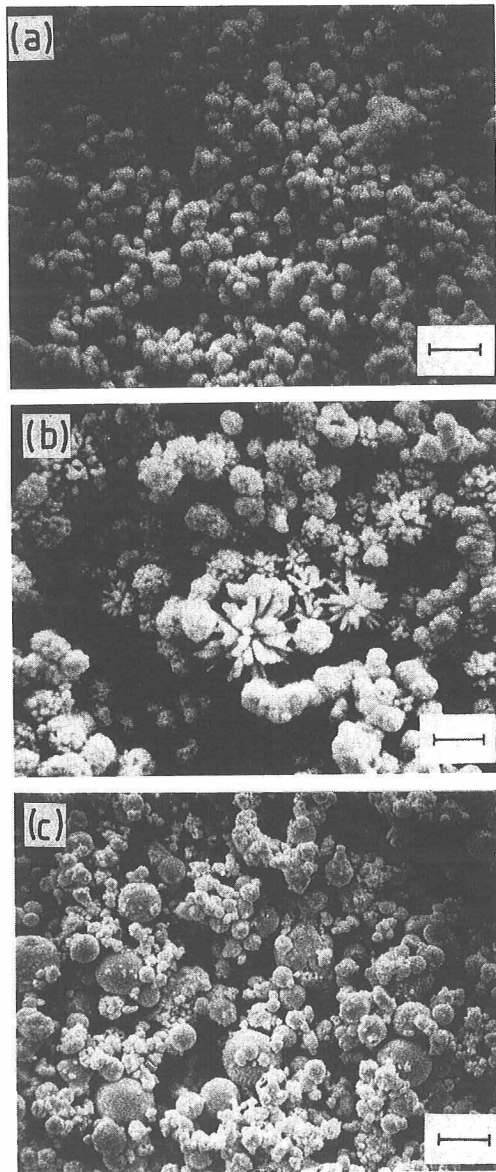


Fig. 2. SEM photographs of the AlN powder synthesized at 870°C.

NH₃ flow rate : 180 cm³·min⁻¹;

N₂ flow rate : 150 cm³·min⁻¹. Bar=1 μm

- (a) Deposited in higher temperature region,
 (b) Deposited near the end of the AlCl₃-feeding tube,
 (c) Deposited in lower temperature region

に小さくなり、反応温度を高くすることにより、微細な AlN 粉末を合成できることがわかった。これは反応温度の上昇に伴って均一核生成速度が増大し、多数の核が生成したためと考えられる。

3.3 粒度分布に及ぼすガス総流量の影響

NH₃ ガスと N₂ ガスの総流量が高温領域で生成した AlN 粉末の粒度分布に及ぼす影響を検討した。NH₃ と

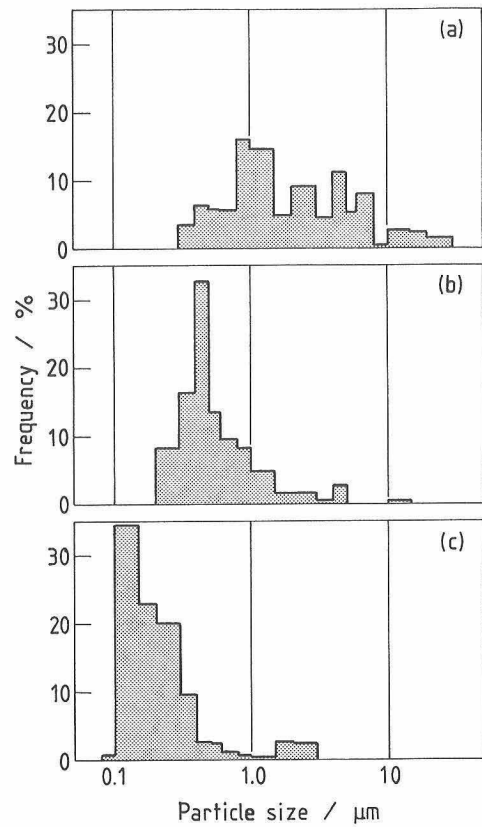


Fig. 3. Particle size distribution of the powders synthesized at (a) 720°, (b) 930° and (c) 1190°C. NH₃ flow rate : 180 cm³·min⁻¹, N₂ flow rate : 150 cm³·min⁻¹

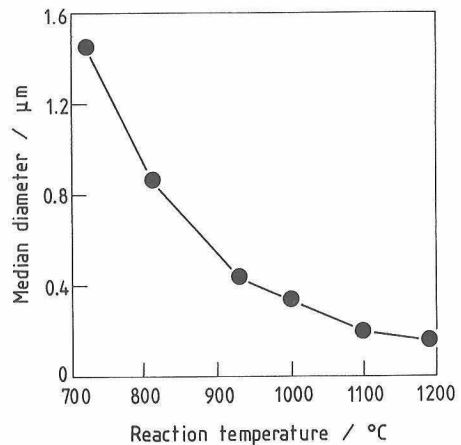


Fig. 4. Change of median diameter with reaction temperature.

NH₃ flow rate : 180 cm³·min⁻¹,

N₂ flow rate : 150 cm³·min⁻¹

N₂ の体積比を 2 : 1 とし、反応温度 870°C、ガス総流量 200, 500 及び 1000 cm³·min⁻¹ の条件下で合成した AlN 粉末について求めた粒度分布を図 5 に示す。ガス総流量

200 cm³·min⁻¹ で合成した粉末は、粒度分布幅が 0.15~10 μm と広く、主に 0.15~1.0 μm の範囲にほぼ一様に分布しており、粒度が特に集中している部分は認められなかった。ガス総流量を増すと、粒径が均一化する傾向

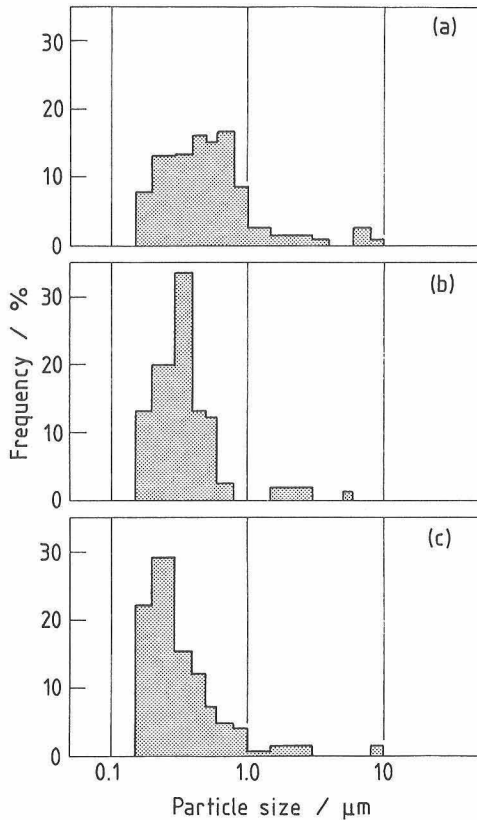


Fig. 5. Particle size distribution of the powders synthesized at 870°C by changing total flow rate of NH₃ and N₂ : (a) 200, (b) 500 and (c) 1000 cm³·min⁻¹.

NH₃ : N₂ = 2 : 1 in volume ratio

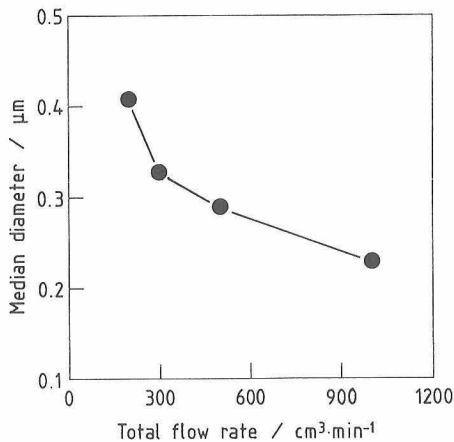


Fig. 6. Change of median diameter with total flow rate of NH₃ and N₂ (2 : 1 in volume ratio). Reaction temperature : 870°C

が認められ、1000 cm³·min⁻¹ で合成した粉末は、モード径 0.24 μm を中心とする 0.15~0.3 μm の部分に特に集中して分布していた。

これらの粒度分布から求めた生成粉末のメジアン径とガス総流量との関係を図 6 に示す。ガス総流量を増加させることにより生成粉末の粒径は減少する傾向が認められた。AlCl₃ の昇華速度はマントルヒーターの温度を制御することで一定に保たれるので、ガス総流量を増加させると反応管内の AlCl₃ 濃度は相対的に減少する。このため AlN の粒成長は遅くなるので、微細な AlN 粉末が得られたものと考えられる。

3.4 非晶質粉末

350~70°C の低温領域に沈積した粉末については XRD では副生成物である NH₄Cl の回折線しか検出できなかった。この粉末を NH₃-N₂ 気流中にて 500°C, 6 h 加熱すると回折線はすべて消失し、更に、NH₃-N₂ 気流中で 1400°C, 2 h 加熱すると AlN の回折線のみが現れた。以上のことから、低温領域に沈積した粉末は、NH₄Cl を含む AlN の非晶質粉末であり、また、180°C 以下の部分には未反応 AlCl₃ も混入していたものと思われる。これらの NH₄Cl と AlCl₃ は 500°C での加熱中に昇華して*4 散逸し、残った非晶質粉末は 1400°C の加熱中に結晶化して、その結果、結晶質 AlN の単一相が得られたものと予測した。

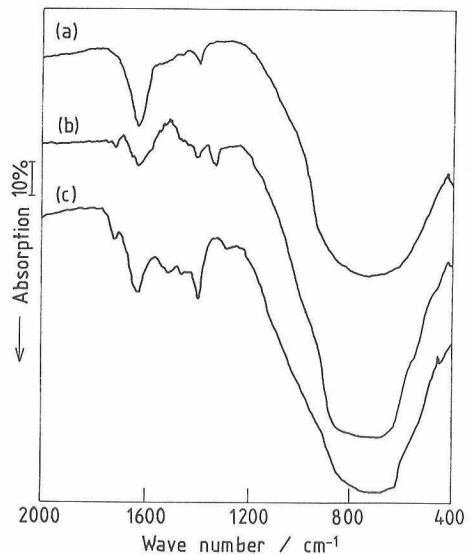


Fig. 7. IR spectra of AlN.

- (a) Amorphous AlN powder after heating at 500°C to eliminate by-product, NH₄Cl,
- (b) Crystalline AlN powder obtained by heating amorphous AlN at 1400°C,
- (c) Crystalline AlN powder deposited in higher temperature region

*4 NH₄Cl の昇華点は 340°C⁹⁾.

非晶質粉末の IR スペクトルを図 7 に示す。それぞれ 500°C で加熱した粉末 (a), 1400°C で加熱した粉末 (b), 高温領域に沈積した AlN 粉末 (c) の IR スペクトルである。いずれのスペクトルにおいても吸収が現れる波数は互いにはほぼ一致した。したがって、非晶質粉末は AlN であるものと判断した。

図 2 (c) は低温領域に沈積した粉末を NH₃-N₂ 気流中で 500°C, 6 h 加熱処理を行い, NH₄Cl を除去した後の非晶質 AlN 粉末である。主に球状の粒子からなり, その粒径は 0.1~6 μm と不均一であった。これを 1400°C で結晶化した粉末については, 粒径や形状には変化は認められなかった。

3.5 生成粉末の純度

図 2 (a) に示したところの, 高温領域で AlN の単一相として生成した粉末について窒素量及び酸素量を測定したところ, それぞれ 28.20 wt% 及び 8.4 wt% の結果を得た。酸素量が比較的多かったが, それは恐らく原料の NH₃ ガスに不純物として O₂ や H₂O が含まれていたためであると考えられる。今後, その精製を行うことにより, 純度の高い粉末が得られるものと思われる。

3.6 生成量と収率

90 min の間に 25 g の AlCl₃ を供給したところ, 高温領域には 3.3 g の AlN が沈積した。また, 低温領域に沈積した非晶質粉末を結晶化することにより, 2.8 g の AlN が得られた。供給した AlCl₃ がすべて AlN に転化するものと仮定すると, この場合 7.7 g の AlN が生成することになる。したがって, 収率は 79% と求められた。

上記の生成量を生成速度に換算すると, 高温領域には毎時 2.2 g の AlN が沈積したことになり, 従来の直接窒化法や炭素還元法に比べて, 極めて短時間のうちに AlN 粉末を合成できたことがわかった。反応管の径を大きくすれば, AlCl₃ の供給速度も大きくできるので, 単位時間あたりの AlN の生成量をさらに高めることが可能であるものと予測される。

4. 総括

AlCl₃ と NH₃ の気相反応による AlN 微粉末の合成を

行い, 生成粉末の生成領域の違いによる性状の差異と, 反応条件が粒度に及ぼす影響について検討した。得られた結果を以下に示す。

(1) 生成粉末は反応管内の二つの領域に分離して沈積した。高温領域には単一相の AlN 粉末が沈積し, 低温領域には副生成物の NH₄Cl を含む非晶質粉末が沈積した。

(2) 反応条件を制御することにより, 粒度を制御して AlN 粉末を合成することができた。すなわち, 反応温度を高くするにつれて, また NH₃ と N₂ のガス総流量を大きくするにつれて生成粉末の粒径は小さくなり, 粒度分布幅は狭くなり, 更に粒度は均一になった。

(3) 反応管内の低温領域に生成する粉末は非晶質 AlN であった。これを 1400°C で加熱することにより, 結晶質 AlN 粉末が得られた。

また, 本法は直接窒化法や炭素還元法に比べて以下に示すような利点を持つことがわかった。

- (i) 短時間で AlN 粉末が合成できる。
- (ii) 連続生産への展開の可能性が大きい。
- (iii) 反応温度が低いので, 特殊な熱源を必要とせず, エネルギー的にも有利である。

謝辞 粒度分布及び IR の測定には高橋眞一氏, 横田優治氏, 久保田順一氏 (新潟県工業技術センター) の御協力を, 純度の分析には多田清志氏 (昭和アルミニウム) の御協力を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 倉本信行, セラミックス, 22, 29-34 (1987).
- 2) 堀田憲康, 木村勇雄, 一箭健治, 齋藤夏風, 塚本健次, 窯業協会昭和 62 年年会講演予稿集, 1109.
- 3) N. Kuramoto and H. Taniguchi, *J. Mater. Sci. Lett.*, 3, 471-74 (1984).
- 4) 日本化学会編, “超微粒子—科学と応用, 化学総説 No. 48”, 東京大学出版会 (1985) p. 181.
- 5) 加藤昭夫, セラミックス, 19, 478-83 (1984).
- 6) 竹下幸俊・榎田 潔・山根 昭・加藤昭夫・窯業協会昭和 62 年年会講演予稿集, 2 G 04.
- 7) I. Kimura, N. Hotta, H. Nukui, N. Saito and S. Yasukawa, *J. Mater. Sci. Lett.*, 印刷中.
- 8) 常用化学便覧編集委員会編, “常用化学便覧 第 5 版”, 誠文堂新光社 (1973) p. 6.
- 9) 日本化学会編, “化学便覧 改定 3 版, 基礎編 I”, 丸善 (1984) p. I-158.