

AlN粉体の化学的安定性に及ぼす 表面酸化処理効果

清水 康博*・高月 誠治*・江頭 誠*

Effect of surface-oxidation treatment on the chemical stability of AlN powder

by

Yasuhiro Shimizu, Seiji Takatsuki, Makoto Egashira

Chemical stability toward water has been investigated for nine kinds of AlN powders which were prepared by two different processes. The powders prepared by reducing and nitriding alumina (A powders) exhibited more excellent chemical stabilities than those prepared by directly nitriding aluminum (B powders). The reason for these phenomena could be attributed to higher surface-activities of the B powders, because they included a large number of fine particles as well as fracture faces which were formed during the grinding process. The chemical stability was improved by surface-oxidation in nitrogen gas containing a trace amount of oxygen (below 5 ppm) at elevated temperatures, irrespective of the preparation method of AlN, though it was more effective for the A powders. The treatment of A powders at higher temperatures resulted in formation of a less amount of $\text{Al}(\text{OH})_3$ after dispersion in distilled water, that is in enhancement of chemical stability toward water. However, the treatment at higher temperatures also increased the oxygen content or $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ on the surface. In view of high stability and low oxygen content, the treatment was most suitable at 1000°C for 6 hr.

1. 緒 言

AlNは耐熱性、耐食性、熱伝導性および電気絶縁性に優れたセラミックスである。^{1,2)}特にAlNの熱伝導率に及ぼす密度や不純物の影響が詳細に研究された結果、³⁻⁶⁾その熱伝導性が大幅に改善され、半導体用高放熱基板への応用が急速に進みつつある。⁷⁾

AlN原料粉末は、現在、主に2つの方法で製造されている。それは、金属Alの直接窒化法 ($\text{Al} + 1/2 \text{N}_2 \rightarrow \text{AlN}$) とアルミニウム化合物の炭素還元窒化法 ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{AlN} + 3\text{CO}$) である。これらの原料粉末は水分に対して非常に不安定であり、空気中の水分によって容易に加水分解され、アンモニアガスを発生する。⁸⁾このようなAlN粉末の化学的不安定性は、粉末の保存、成形の各プロセスにおいて問題になるばかりでなく、焼結体の物性をも左右する重要

な問題である。ところが、AlNに関する研究は、原料粉末の製造法および焼結技術ばかりが先行し、AlN粉末の表面改質についての報告例⁹⁾は少ない。しかし、AlN粉末の水分に対する安定性の向上は、スリップキャスト法が適応でき複雑な焼結体が容易に得られるかどうかの鍵を握る重要な検討課題である。

そこで本研究では、各種のAlN粉末について、水分に対する安定性に及ぼす諸因子の影響を比較検討することを目的とした。また、表面改質法に関する基礎的知見を得るために、表面酸化処理効果について検討した。

2. 実 験

2.1 AlN粉末のキャラクタリゼーション

本実験では製造法の異なる5社9品のAlN粉末を

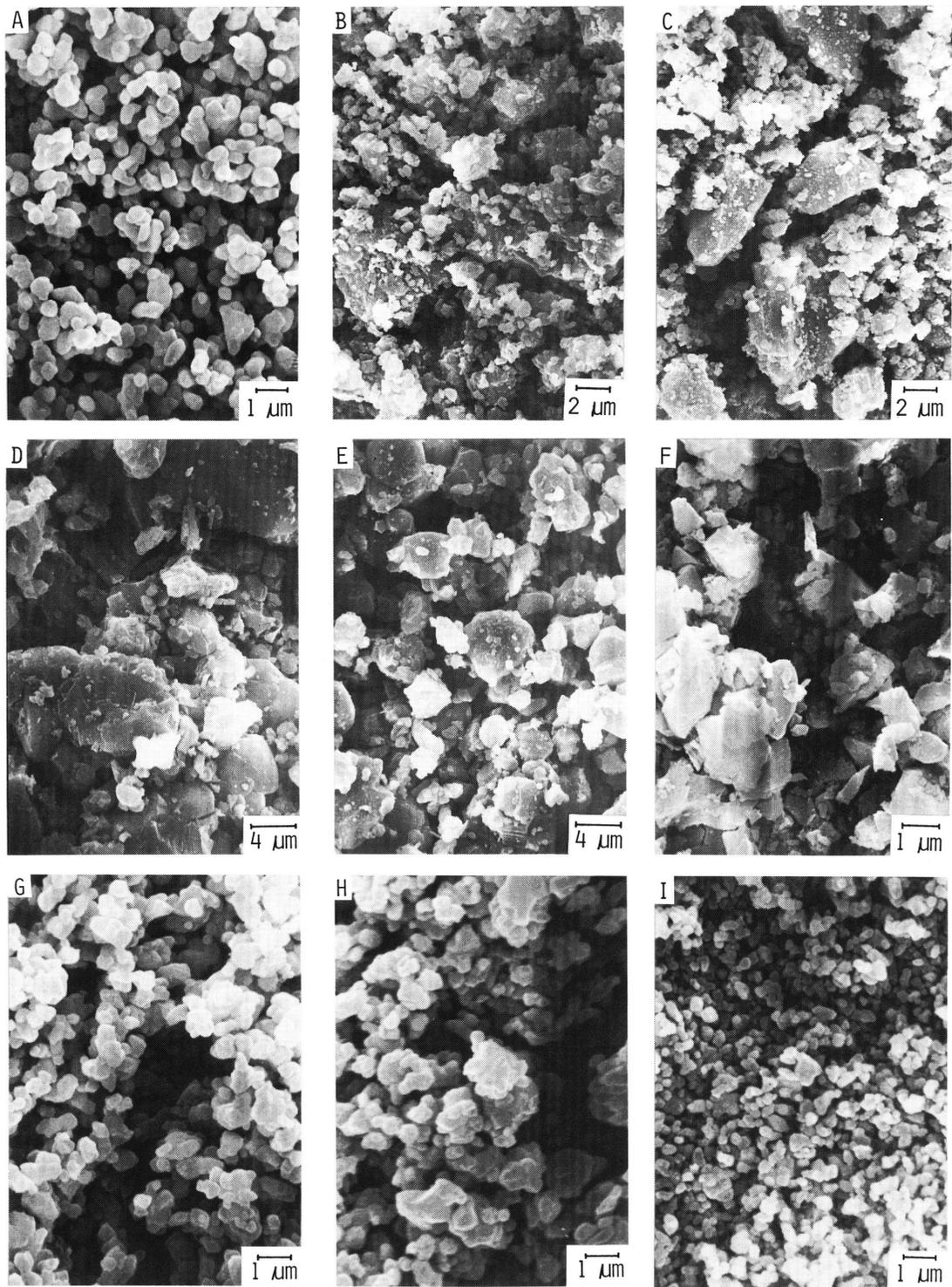


Fig. 1 SEM images of as-received AlN powders. See Table 1 for signs.

使用した。これらの粉末の特性を明らかにするために、比表面積を BET 法により、結晶子の大きさを X 線回折法（理学電気製，ガイガーフレックス 2034 型）によりそれぞれ測定した。なお，平均粒径（ d ）は表面積（ S ）から次の関係式を用いて算出した。

$$S = a/\rho d \quad (1)$$

ここで， ρ は粉末の密度， a は形状係数で $a=6$ と仮定（粒子は等軸形）した。また，粉末の形態を SEM (JEM-T100) により観察した。

2. 2 AlN 粉末の水に対する安定性の評価

各種 AlN 粉末の水に対する安定性は，試料粉末 0.1 g を蒸留水 200 ml に浸漬し，加水分解に伴う pH 変化を 25°C で測定して評価した。また，AlN の加水分解生成物である $\text{Al}(\text{OH})_3$ は，AlN の (100) 面および $\text{Al}(\text{OH})_3$ の (113) 面からの X 線回折ピークの強度比より作製した検量線を基に定量した。

2. 3 AlN 粉末の表面酸化処理

各種 AlN 粉末を窒素ガス中で 800~1400°C，6 時間焼成し，窒素ガス中の微量の酸素（5 ppm 以下）と反応させ，粒子表面に酸化物層を形成させた。酸化物層は，あらかじめ X 線回折ピークの強度比より作製した検量線を基に定量した。表面酸化処理後の粉末の水に対する安定性は，未処理の粉末の場合と同様にして調べた。

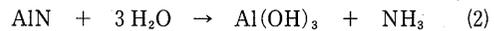
3. 結果

3. 1 未処理 AlN 粉末の性状と水に対する安定性

各種 AlN 粉末の形状を図 1 に，また性状を表 1 にそれぞれ示す。 Al_2O_3 の炭素還元窒化法で製造された AlN 粉末（以後，還元窒化粉末と呼ぶ）A，G，H，I は，多少粒子間の結合が観察されるものの，いずれもほぼ球状の 1 次粒子から構成されていた。その結果，表面積は比較的大きく，2.5 m²/g 以上の値を示した。一

方，Al の直接窒化法で製造された AlN 粉末（以後，直接窒化粉末と呼ぶ）B~F は，粒子形状が不均一で，粒径も広く分布しており粉砕品特有の形態を示した。特に試料 D，E は粒径が大きく，そのために表面積は 1.1 m²/g と小さいが，試料 B，C，F については粗粒子以外に微粒子がかなり多量に含まれるため，表面積は 4.2 m²/g 以上の大きな値を示した。X 線回折法により求めた結晶子の大きさに関しては，製法の異なる AlN 粉末間で顕著な差は認められなかったが，直接窒化粉末の方がやや小さい値を示した。なお，X 線回折による同定の結果，いずれの粉末も AlN 単相を示した。

還元窒化粉末および直接窒化粉末の中で代表的な試料を蒸留水に浸漬したときの溶液の pH 変化を図 2，3 にそれぞれ示す。測定したいずれの粉末の場合にも pH の増加が観察された。これは，AlN の加水分解により NH_3 が生成し，溶液中の OH^- イオン濃度が増加したためと考えられる。



しかし，溶液の pH 変化は AlN 粉末の製造法，すなわち粉末の性状により異なった。図 2 に示した還元窒化粉末の場合には，水中に浸漬後数十時間は pH はほとんど変化しなかったが，一定時間経過後にいずれも pH の急激な増加が認められた。この急激な pH 変化が起こるまでの遅延時間は，平均粒径が大きい粉末，すなわち表面積が小さい粉末ほど長かった。

一方，図 3 に示した直接窒化粉末の場合には，水中に浸漬直後から pH の増加が認められた。また，試料 B のように微粒子を多く含む（図 1 参照）場合には浸漬直後の pH 変化が急激であったが，試料 D のように粗粒子が多い場合には pH 増加は緩やかであった。

試料 A，B について，X 線回折より求めた AlN の加

Table 1 Characteristics of as-received AlN powders

Sample	Preparation	Surface area m ² /g	Average particle diameter μm	Lattice size		Color
				L ₁₀₀ Å	L ₀₀₂ Å	
A	Reducing Al ₂ O ₃	3.7	0.50	415	418	White
B	Nitriding Al	4.2	0.44	291	298	Gray
C	Nitriding Al	5.1	0.36	244	288	Grayish white
D	Nitriding Al	1.1	1.7	359	398	Gray
E	Nitriding Al	1.1	1.7	361	380	Gray
F	Nitriding Al	5.6	0.33	244	265	Grayish white
G	Reducing Al ₂ O ₃	3.7	0.50	377	380	White
H	Reducing Al ₂ O ₃	2.5	0.73	377	380	White
I	Reducing Al ₂ O ₃	5.6	0.33	377	380	White

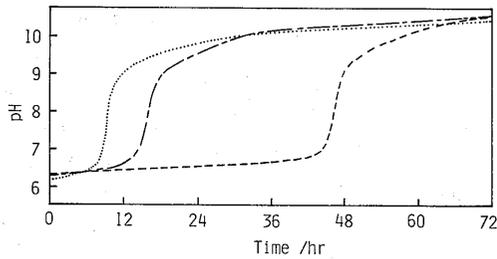


Fig. 2 Variation in pH of the distilled water dispersing AlN powders prepared by reducing Al_2O_3 . See Table 1 for signs.
 : A, ----- : G, - · - · : I

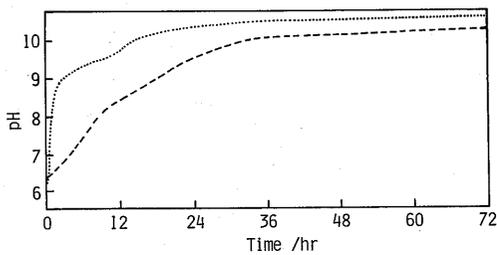


Fig. 3 Variation in pH of the distilled water dispersing AlN powders prepared by nitriding Al. See Table 1 for signs.
 : B, ----- : D

水分解量と浸漬時間との関係を図4に示す。試料Aについては、浸漬後12時間後から AlN 量が減少し始め、図2に示した pH の経時変化と良く対応している。また、浸漬後72時間経過後には、ほぼ完全に AlN が加水分解された。これに対し、試料Bについては、図3の結果より浸漬後から pH の急激な増加が認められたにもかかわらず、AlN 量の減少は浸漬後約9時間後から始まった。このような不一致が現れた理由は不明であるが、X線的には検出できない極微量の AlN の加水分解によって pH が増加したためとも考えられる。また、試料Bの場合には、浸漬後72時間経過しても完全には加水分解されなかった。これは、試料Bが粗粒子を含むためと考えられる。

以上の結果、とくに図2、3から、還元窒化粉末は直接窒化粉末に比べて水に対する安定性が高いことがわかった。このように、直接窒化粉末が水とより反応しやすいのは、その製造過程に粉碎工程があるので、表面が活性な破砕面や微粒子を多く含むためと考えられる。いずれにしても、AlN 粉末の水に対する安定性を向上させるためには、何らかの表面改質法の開発が不可欠であると考えられる。

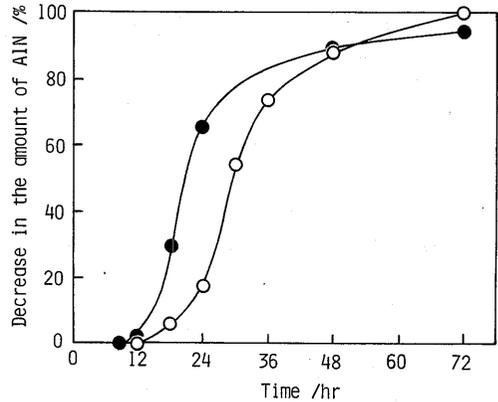


Fig. 4 Decrease in the amount of AlN during the soaking in distilled water with the passage of time. See Table 1 for signs.
 ○ : A, ● : B

3. 2 AlN 粉末の水に対する安定性に及ぼす表面酸化処理効果

AlN 粉末の表面は他の窒化物と同様に、空気中の酸素により一部酸化され、 $\alpha-Al_2O_3$ 層が形成されていることが知られている。⁹⁾ このように生成した酸化層の表面は空気中の水分との反応により、容易に表面水酸基に変化すると考えられる。したがって、AlN 粉末の表面処理法を検討する際には、まず第一にその酸化挙動を解明する必要がある。また、AlN 表面に形成された酸化物層は、水に対する安定性を比較的向上させることが報告されている。¹⁰⁾ そこで、極微量の酸素(5 ppm 以下)を含む窒素ガス中での AlN 粉末の酸化挙動と酸化処理後の粉末の水に対する安定性を調べた。

表2に試料A、Bを窒素ガス中、800~1400°Cで6時間焼成した後の $\alpha-Al_2O_3$ の生成量を示すが、その生成量は AlN 粉末の製造法によって大きく異なった。また、表面酸化処理後の X線回折パターンを図5、6にそれぞれ示す。還元窒化粉末Aについて処理温度が1000°C 以下の場合には、X線回折の結果からは酸化物の生成は認められず、AlN 単相を示した。ただし、特に処理

Table 2 Variation in the amount of $\alpha-Al_2O_3$ produced during the heat treatments in nitrogen

Treatment condition Temp.°C	Amount of $\alpha-Al_2O_3$ /wt%	
	Sample A	Sample B
800	—	—
1000	—	8.0
1200	26.5	10.0
1400	43.5	12.5

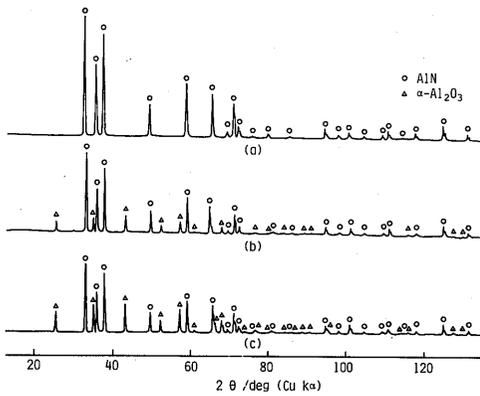


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of AlN (A sample) after the heat treatments in nitrogen at several temperatures.
(a) : 1000°C, (b) : 1200°C, (c) : 1400°C

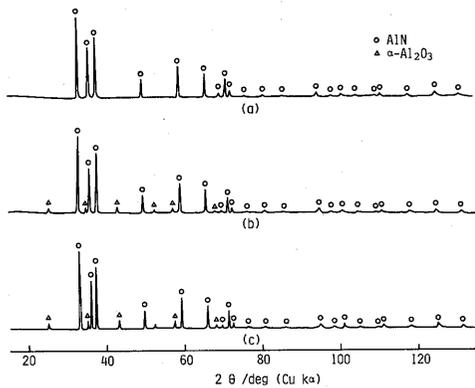


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of AlN (B sample) after the heat treatments in nitrogen at several temperatures.
(a) : 800°C, (b) : 1000°C, (c) : 1400°C

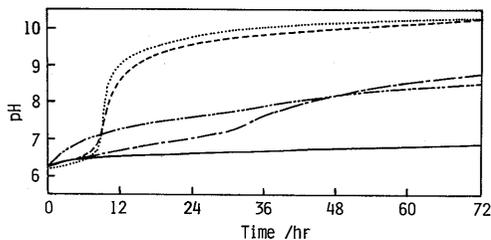


Fig. 7 Variation in pH of the distilled water dispersing the sample A powders preheated in nitrogen at several temperatures.
..... : without surface-oxidation treatment,
..... : 800°C, --- : 1000°C, --- : 1200°C,
— : 1400°C

温度が1000°Cの場合には、X線回折法では検出されなくても、AlN 粒子表面は極微量の酸化物層で覆われていると推定される。しかし、処理温度が1200°C以上では急激に酸化され、 α -Al₂O₃が生成した。一方、直接窒化粉末Bについては、処理温度800°Cでは酸化物の生成は認められないものの、処理温度1000°C以上で α -Al₂O₃が生成した。すなわち、直接窒化粉末の方が粉砕による破砕面や微粒子を多く含み、これらが窒素ガス中に含まれる微量の酸素に対しても活性を示すことがわかった。このような傾向は、先に示したAlN粉末の製造法の違いによる水に対する安定性の相違と一致した。ただし、処理温度が1200°C以上の場合について比較すると、 α -Al₂O₃の生成量は直接窒化粉末Bの方が還元窒化粉末Aに比べ少なかった。この理由は直接窒化粉末Bの方が粗粒子を多く含むためと考えられる。なお、これらの表面酸化処理後の粉末の形状をSEMで観察したところ、処理前とほぼ同じであった。

表面酸化処理後の還元窒化粉末Aを蒸留水に浸漬したときの溶液のpH変化を図7に、また直接窒化粉末Bについての結果を図8に示す。比較のために、未処理粉末についての結果も同じ図にそれぞれ示した。還元窒化粉末Aについては、処理温度800°Cでは未処理の場合と同様に、水中浸漬後約9時間経過後からpHが急激に増加し、表面酸化処理の効果はほとんど認められなかった。しかし、1000°C以上で処理した場合には、いずれもpH増加は緩やかになり、AlN表面の α -Al₂O₃層が水に対する安定性に寄与していると考えられる。一方、直接窒化粉末Bについては、処理により浸漬直後のpH変化はいずれも緩やかになり、この場合にも酸化物層が水に対する安定性に寄与していることがわかった。しかし、表2に示したように、1400°Cで処理した直接窒化粉末Bは、還元窒化粉末Aを

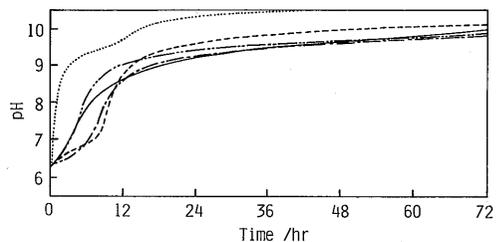


Fig. 8 Variation in pH of the distilled water dispersing the sample B powders preheated at several temperatures.
..... : without surface-oxidation treatment,
..... : 800°C, --- : 1000°C, --- : 1200°C,
— : 1400°C

1000°Cで処理した場合よりも α -Al₂O₃の生成量が多いにもかかわらず、水に対する安定性は劣っていた。したがって、生成した酸化物層の水に対する安定性に及ぼす効果は、AlN 粉末の製造法によって異なることがわかった。直接窒化粉末の場合には、活性の高い破砕面や微粒子表面が優先的に酸化され、粗粒子表面には酸化物層があまり形成されないために、このような相違が生じたと考えられる。

表面酸化処理後の粉末を水中に浸漬し、30°C、3日間放置した後のX線回折パターンを図9、10に示す。また、回折ピーク強度比から求めたAl(OH)₃の生成量を表3に示す。直接窒化粉末Bの場合には、処理温度

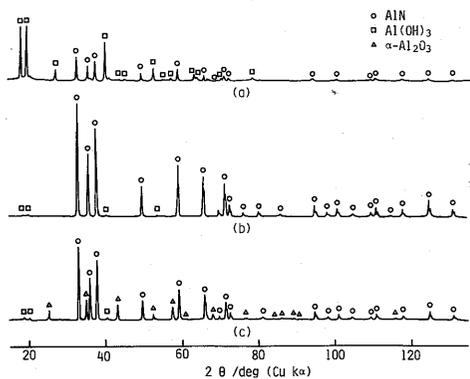


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of the preheated AlN (sample A) powders after dispersion in distilled water at 30°C for 3 days.

- (a) : preheated at 800°C,
 (b) : preheated at 1000°C,
 (c) : preheated at 1200°C

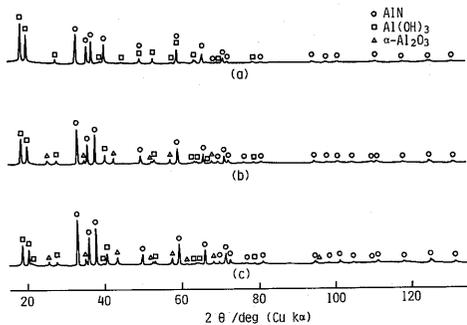


Fig. 10 X-ray diffraction patterns of the preheated AlN (sample B) powders after dispersion in distilled water at 30°C for 3 days.

- (a) : preheated at 800°C,
 (b) : preheated at 1000°C,
 (c) : preheated at 1400°C

Table 3 Variation in the amount of Al(OH)₃ after the storage of heat treated AlN powders in distilled water at 30°C for 3 days

Treatment Condition Temp./°C	Amount of Al(OH) ₃ /wt%	
	Sample A	Sample B
without treatment	100.0	95.5
800	85.0	61.0
1000	3.5	40.0
1200	8.0	43.5
1400	0	34.5

が高くなると生成するAl(OH)₃量は減少するものの、水に対する安定性が十分ではない。一方、還元粉末Aを1000°C以上で処理したものは、水中浸漬後のAl(OH)₃の生成量が非常に少なくなった。

表2と表3の比較より、 α -Al₂O₃生成量が多いほどAl(OH)₃の生成量が少なくなることは明らかである。しかし、AlN粉末が多量の酸素を含む場合には焼結体の熱伝導率が著しく低下する⁵⁾ので、あまり高温での表面酸化処理は好ましくない。したがって、本研究で検討した中では、還元窒化粉末Aを窒素ガス中1000°C、6時間処理する方法が、水に対する安定性を向上させるとともに焼結体の熱伝導率にあまり影響を及ぼさない最も優れた表面処理法と考えられる。

4. 結 論

製造法の異なるAlN粉末について、水分に対する安定性に及ぼす諸因子の影響を比較検討した。Al₂O₃の炭素還元窒化法で製造されたAlN粉末の方が、Alの直接窒化法で製造されたものより水に対する安定性が優れていた。これは、直接窒化粉末はその製造過程で粉砕工程を経ており、表面が活性な破砕面や微粒子を多く含むためと考えられる。また、同様の理由により、直接窒化粉末では1000°Cの処理温度でも窒素ガス中の極微量の酸素と反応して、X線回折法で検出可能な量の α -Al₂O₃が生成した。これに対し、還元窒化粉末の場合には、1200°C以上の処理温度で初めて α -Al₂O₃の生成が確認された。AlNの表面酸化処理を行うと、製造法の違いによらず水に対する安定性が向上した。しかし、表面酸化処理効果は還元窒化粉末の方がより顕著であった。還元窒化粉末をより高温で処理すれば、水に対する安定性は向上し、水中浸漬後のAl(OH)₃の生成量は減少した。一方において、高温での酸化処理は α -Al₂O₃を多く生成した。 α -Al₂O₃量が多くなると焼結体の熱伝導率が低下するので、この点も考慮すると、

窒素ガス中1000°C, 6時間の処理方法が最も優れていると考えられる。この条件で, 十分な水中での安定性が達成できたが, それは AlN 表面が極微量の酸化物層で覆われたためであると推定される。

文 献

- 1) 米屋勝利, セラミックス, **20**, 506 (1985).
- 2) 倉元信行, セラミックス, **22**, 29 (1987).
- 3) 柘植章彦, 安斎和雄, 篠崎和夫, 高橋 孝, 岩瀬 暢男, "セラミックデータブック 1985", 工業製品技術協会 (1985) p. 396.
- 4) G. A. Slack, *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 321 (1974).
- 5) 酒井利和, 栗山正明, 犬飼 隆, 木島 剛, 窯業協会誌, **86**, 174 (1978).
- 6) 倉元信行, 谷口人文, 沼田吉彦, 麻生 功, 窯業協会誌, **93**, 517 (1985).
- 7) N. Kuramoto, H. Taniguchi, I. Aso, *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, **CHMT-9**, 386 (1986).
- 8) 宇津木弘, 遠藤 敦, 鈴木 昇, 小野和也, 日化誌, **1985**, 1265.
- 9) Y. P. Abouteville, J. J. Hantzpergue, J. C. Remy, A. Cachard, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1045 (1982).
- 10) A. Abid, R. Bensalem, B. J. Sealy, *J. Mater. Sci.*, **21**, 1301 (1986).