

ガス還元窒化反応による AlN 繊維の合成に及ぼす原料特性の影響

末廣隆之・多々見純一・井出貴之・目黒竹司・米屋勝利・松尾秀逸*

横浜国立大学大学院環境情報研究院, 240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-7

*SNT Co., Ltd., 599-15, Jisan-Dong, Pyungtaek, Kyunggi-Do, Korea

Effect of Characteristics of Raw Material on Synthesis of AlN Fibers by Gas-Reduction-Nitridation

Takayuki SUEHIRO, Junichi TATAMI, Takayuki IDE, Takeshi MEGURO,
Katsutoshi KOMIYA and Shuitsu MATSUO*

Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University,
79-7, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi 240-8501

*SNT Co., Ltd., 599-15, Jisan-Dong, Pyungtaek, Kyunggi-Do, Korea

AlN fibers were synthesized by the gas-reduction-nitridation of Al₂O₃ fibers with different characteristics. The constituent phase in Al₂O₃ raw fibers changed from γ -Al₂O₃ to α -Al₂O₃, while the surface roughness increased and the specific surface area decreased through the heat treatment. The extent of nitridation of resultant fibers decreased with the decrease in specific surface areas, and with the increase in crystallite size of the raw materials. In particular, the samples transformed to α -Al₂O₃ were found to have lower reactivity. The enhancement of reduction-nitridation reaction can be attributed to (1) the nitridation progress at a low temperature because of the similarity in crystal structure between AlN and transition aluminas, and (2) the persistence of γ -Al₂O₃ at a high temperature, due to the suppression of the polymorphic transformation of alumina by the preceding formation of AlN. [Received August 15, 2001; Accepted October 17, 2001]

Key-words : AlN fibers, Gas-reduction-nitridation, γ -Al₂O₃, Phase transition

1. はじめに

窒化アルミニウム (AlN) は本質的に高熱伝導性を有しており, IC 基板/パッケージ, 半導体製造装置, 高熱伝導樹脂基板用のフィラー等に用いられている^{1)~3)}. 特にフィラーとしての応用では, AlN 球状粒子や繊維が有効であると考えられる.

AlN 繊維の合成に関する研究は, Al の直接窒化法や Al₂O₃ の炭素還元窒化法によるものが多く行われてきた^{4)~12)}. 著者ら¹³⁾は γ -Al₂O₃ 繊維を出発原料に用い, NH₃-C₃H₈ ガスによる還元窒化反応を利用した AlN 繊維の合成を行い, 1400°C, 0.5 h の条件で窒化率が95%に達する AlN 繊維が合成されることを報告した. 一般に, 出発原料の結晶相等の特性は反応速度や生成物の形態等に大きく影響を及ぼすと考えられるが^{14), 15)}, このような観点から行われた研究例は少ない. そこで本研究では, 熱処理により特性を変化させた原料を用いてガス還元窒化反応を行い, AlN 繊維の合成に及ぼす原料特性の影響について明らかにすることを目的とした.

2. 実験方法

出発原料として平均繊維径5.8 μ m, 純度99.9%のアルミナ短繊維を用いた. 表1に本研究で用いた繊維の特性を示す. 結晶相は γ -Al₂O₃ であり, 熱重量示差熱分析により測定した LOI (loss on ignition), α -Al₂O₃ への転移温度はそれぞれ4.86%, 1140°Cである. また, 特性の異なる Al₂O₃ 繊維を得るために, Ar 気流中1050~1500°C, 0.5 h 保持の条件で原料 Al₂O₃ 繊維の熱処理を行った.

還元窒化反応は前報¹³⁾と同様の方法で行った. 秤量した繊維を高純度アルミナ製のポットに充填し, アルミナ製炉心管を備えた管状電気炉により, 900°Cまで Ar 気流中で昇温した. 次に, NH₃ (純度99.97%) と C₃H₈ (純度99.99%) から構成される混合ガス (C₃H₈/NH₃ = 5 × 10⁻³) を流速 4 l/min で系

Table 1. Characteristics of the Raw Al₂O₃ Fiber

Purity	> 99.9%
Mean fiber diameter	5.8 μ m
Crystalline phase	mainly γ -Al ₂ O ₃
Mean crystallite size	6 nm
Specific surface area	81 m ² /g
Loss on ignition	4.86%
Transition temperature to α -Al ₂ O ₃	1140°C

内に流通し, 1200°Cまで8°C/minで昇温して所定時間(0.5 h)保持した後, NH₃ 雰囲気中で冷却を行った. 合成後の試料に関して, 焼成前後の重量変化から LOI を考慮して窒化率を算出した. また, 走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面形態の観察, 及び粉末化した試料を用いて X 線回折法による結晶相と結晶子サイズの評価を行った.

3. 結果と考察

3.1 熱処理に伴う Al₂O₃ 繊維の変化

図1(a)-(d)に未熱処理及び熱処理後の試料の X 線回折図形を示す. これより, 1050°Cの熱処理では, α -Al₂O₃ のピークが若干見られるものの, 原料と同様に γ -Al₂O₃ が主要な構成相であることが分かる. これに対して1200及び1500°Cの熱処理では, 結晶相は α -Al₂O₃ 単相に変化することが確認された.

図2に各試料の結晶子サイズの変化を示す. ただし, 未熱処理及び1050°Cで熱処理した試料に関しては γ -Al₂O₃ の(111)回折ピーク, 1200°C及び1500°Cで熱処理した試料では α -Al₂O₃

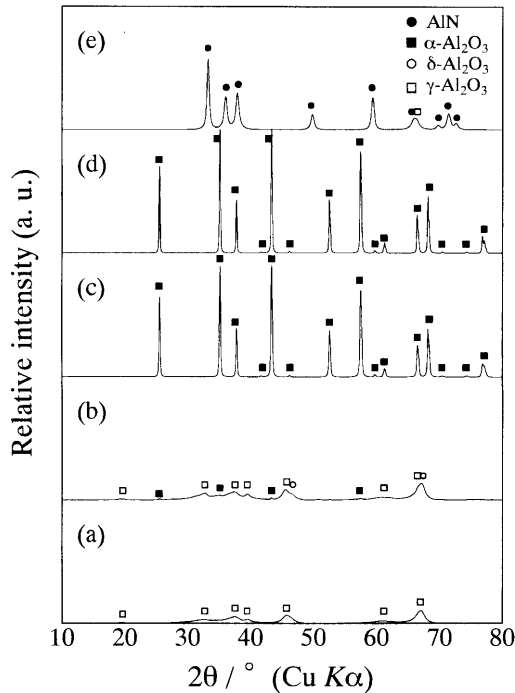


Fig. 1. XRD profiles of raw Al_2O_3 fibers (a) as-received, (b) heat-treated in Ar flow at 1050°C , (c) 1200°C , (d) 1500°C , and (e) AlN fibers after gas-reduction-nitridation at 1200°C , 0.5 h in $\text{NH}_3\text{-C}_3\text{H}_8$ flow.¹³⁾

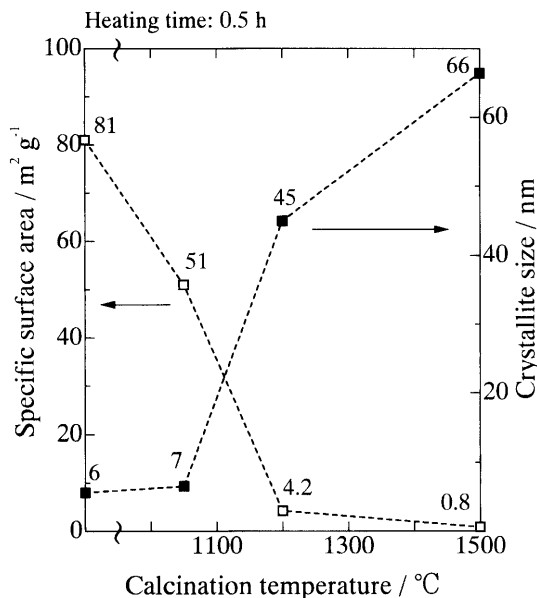


Fig. 2. Changes of specific surface area and crystallite size of Al_2O_3 fibers heat-treated at various temperatures.

の(110)回折ピークを用いて算出した結晶子サイズをプロットした。1050°Cで熱処理後の試料の結晶子サイズは未熱処理のものとはほぼ同じ値を示したが、1200°C以上の熱処理では結晶子サイズは熱処理温度の上昇とともに大きく増加した。この結果は、これまでに $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ から $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への相転移に伴って結晶子サイズが増大するという報告¹⁶⁾と一致している。

図2にBET法により測定した未熱処理及び熱処理後の試料

の比表面積を併せて示す。比表面積は熱処理温度の増加とともに減少し、1050°Cでの熱処理では未熱処理の約60%である51 m^2/g に、1200及び1500°Cでの熱処理ではそれぞれ4.2及び0.8 m^2/g にまで大きく減少した。これは、図2に示した結晶子サイズの変化と良く対応している。

図3に未熱処理及び1500°Cで熱処理した試料表面のSEM写真を示す。未熱処理の Al_2O_3 繊維の表面は非常に平滑であるが(Fig. 3(a)), 1500°Cでの熱処理後には表面粗さが増大している様子が観察される(Fig. 3(b))。この結果は、1500°Cでの熱処理により結晶子サイズが増大していることと良く対応しており、微細な粒子形態を保持するためには $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ から $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への相転移を抑制する必要があることが分かった。

以上の結果から、本研究で用いた Al_2O_3 繊維は熱処理に伴ってその特性が大きく変化することが分かった。すなわち、1050°Cの熱処理では、結晶相及び結晶子サイズは未熱処理の試料と比較して大きく変化しないが、比表面積は約60%に減少することが分かった。また、1200°C以上の熱処理では、結晶相が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に変化するとともに、結晶子サイズの増加、比表面積の減少、及び試料の表面粗さの増加が顕著になることが明らかとなった。

3.2 特性の異なる Al_2O_3 繊維の窒化挙動

図4に特性の異なる Al_2O_3 繊維のガス還元窒化後の窒化率を示す。1050°Cで熱処理した試料の窒化率は84%であり、未熱処理の試料と比較してわずかに減少した。これに対して、1200°C及び1500°Cで熱処理した試料では窒化率が31%及び23%となり、窒化率は大きく低下した。前節の結果を考慮すると、窒化率は、比表面積の減少及び結晶子サイズの増加とともに減少し、熱処理後に結晶相が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に転移した試料では窒化率が大きく低下することが分かる。また、1050°Cで熱処理した試料の比表面積は出発原料と比較して低下しているにもかかわらず、同程度の窒化率が達成された。これより、結晶相が $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ であることが窒化反応の促進に大きく寄与していると推測される。

図1(e)に、前報¹³⁾で報告した未熱処理の試料をガス還元窒化させた後の試料のX線回折図形を併せて示す。この図から分かるように、未反応の Al_2O_3 は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ として残留していた。すなわち、1200°CにおけるAr中の熱処理では試料は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に相転移したのに対して、未熱処理の試料を1200°Cでガス還元窒化することにより $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への相転移が抑制されることが明らかとなった。また、ガス還元窒化後の試料の比表面積は26 m^2/g 、結晶子サイズは20 nmとなり、Ar中、1200°Cの熱処理と比較して比表面積の減少と結晶子サイズの増加も抑制されることが分かった。更に、未熱処理の試料のガス還元窒化後の表面は、図3(c)に示すように還元窒化前の状態をほぼ保持している様子も確認された。

$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ を主相とする球状 Al_2O_3 粒子のガス還元窒化反応では、反応過程において $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を経由しない場合に窒化が促進されることが確認されている¹⁷⁾。AlNのウルツ鉱構造ではAlがNの4配位のサイトに配置される。これに対して、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ではAl原子のすべてがOの6配位のサイトに存在し、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ではAl原子の半数がOの4配位のサイトに存在している¹⁸⁾。球状 Al_2O_3 粒子のガス還元窒化反応では、このようなAlNと遷移アルミナの結晶構造相似性が反応促進の一つの要因であると推測している¹⁷⁾。

同様の理由により、本研究の場合でも原料である Al_2O_3 繊維の結晶相が $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ であることにより還元窒化反応が低温で進行し、生成したAlNが $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への相転移を抑制することに

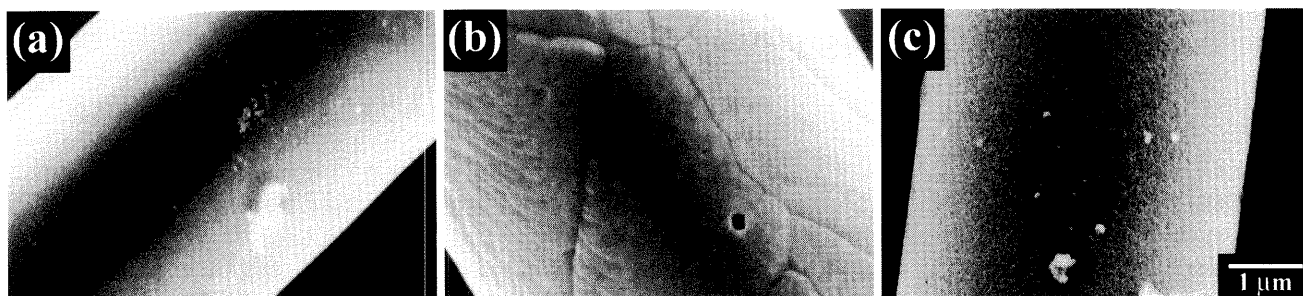


Fig. 3. SEM photographs of the surface on (a) the as-received Al_2O_3 fiber, (b) the Al_2O_3 fiber heat-treated at 1500°C in Ar flow and (c) the AlN fiber synthesized by gas-reduction-nitridation of the as-received Al_2O_3 fiber at 1200°C , 0.5 h in $\text{NH}_3\text{-C}_3\text{H}_8$ flow.

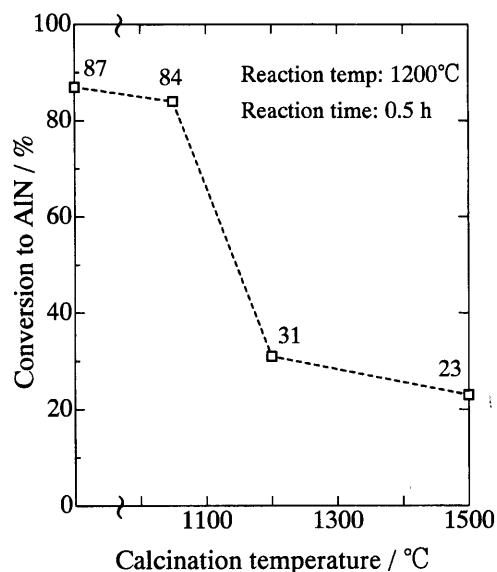


Fig. 4. Conversion ratio to AlN after gas-reduction-nitridation of Al_2O_3 fibers with different characteristics at 1200°C for 0.5 h.

より遷移アルミナ相が高温でも保持されるため、還元窒化反応がさらに促進されたものと考えられる。

4. まとめ

ガス還元窒化反応による AlN 繊維の合成に及ぼす原料特性の影響について検討した結果、以下のようなことが明らかになった。

(1) 特性の異なる Al_2O_3 繊維の還元窒化により AlN 繊維の合成を行った。出発原料である Al_2O_3 繊維は、熱処理温度の上昇に伴って、結晶相が $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ から $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に変化すると共に、結晶子サイズ及び表面粗さが増加し、比表面積が減少した。

(2) ガス還元窒化を行った結果、窒化率は比表面積の減少及び結晶子サイズの増加とともに減少し、熱処理後に結晶相が

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に転移した試料では窒化率が大きく低下した。

(3) 還元窒化反応の促進は、AlN と $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶構造相似性による還元窒化反応の低温での進行と、生成した AlN が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への相転移を抑制することによる $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の高温での保持に起因すると推測された。

文 献

- 1) Sheppard, L. M., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **69**, 1801-12 (1990).
- 2) Mroz, T. J., Jr. and Groat, E. A., *Ceram. Trans.*, **33**, 333-42 (1993).
- 3) Bae, J.-W., Kim, W., Cho, S.-H. and Lee, S.-H., *J. Mater. Sci.*, **35**, 5907-13 (2000).
- 4) Watanabe, T., Hotta, N., Kotera, K., Komeya, K., Meguro, T. and Sasamoto, T., Proceedings of the International Ceramics Conference Austceram, '94, Vol. 1, Sydney, Aust. Ceram. Soc. (1994) pp. 184-89.
- 5) Caceres, P. G. and Schmid, H. K., *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 977-83 (1994).
- 6) Miao, W.-G., Wu, Y. and Zhou, H.-P., *J. Mater. Sci.*, **32**, 1969-75 (1997).
- 7) Zhou, H.-P., Chen, H., Wu, Y., Miao, W.-G. and Liu, X., *J. Mater. Sci.*, **33**, 4249-53 (1998).
- 8) Fu, R., Zhou, H., Chen, L. and Wu, Y., *Mater. Sci. Eng.*, **A266**, 44-51 (1999).
- 9) Bradshaw, S. M. and Spicer, J. L., *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 2293-300 (1999).
- 10) Lee, K.-J., Ahn, D.-H. and Kim, Y.-S., *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1117-21 (2000).
- 11) Guojian, J., Hanrui, Z., Jiong, Z., Meiling, R., Wenlan, L., Fengying, W. and Baolin, Z., *J. Mater. Sci.*, **35**, 57-69 (2000).
- 12) Fu, R., Zhou, H., Chen, L. and Wu, Y., *J. Mater. Sci.*, **34**, 3605-08 (1999).
- 13) Suehiro, T., Tatami, J., Meguro, T., Komeya, K. and Matsuo, S., *J. Am. Ceram. Soc.*, in press.
- 14) Tsuge, A., Inoue, H., Kasori M. and Shinozaki, K., *J. Mater. Sci.*, **25**, 2359-61 (1990).
- 15) Ide, T., Komeya, K., Meguro, T. and Tatami, J., *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 2993-98 (1999).
- 16) Hayashi, K., Toyoda, S., Takebe, H. and Morinaga, K., *J. Ceram. Soc. Japan (Seramikku Ronbunshi)*, **99**, 550-55 (1991) [in Japanese].
- 17) Suehiro, T., Tatami, J., Meguro, T., Matsuo, S. and Komeya, K., *J. Eur. Ceram. Soc.*, in press.
- 18) Zhou, R.-S. and Snyder, R. L., *Acta Cryst. B*, **47**, 617-30 (1991).