HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	窒化アルミニウム粉末の合成とその焼結に関する研究
Author(s)	木村, 勇雄
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	乙第4664号
Issue Date	1994-12-26
DOI	https://doi.org/10.11501/3080070
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/50133
Type	doctoral thesis
File Information	000000279864.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

窒化アルミニウム粉末の合成と
その焼結に関する研究

1994年

木村勇雄

窒化アルミニウム粉末の合成と
その焼結に関する研究

1994年

木村勇雄

目 次

第1章　緒　　論　1

1.1　はじめに 1

1.2　窒化アルミニウム 1

結晶構造 1

機械的性質 4

電気的性質 4

化学的性質 4

熱的性質 4

焼 結 性 4

1.3　AlN セラミックスの用途 9

1.4　AlN 粉末の合成法 9

1.5　本研究の目的 11

1.6　本研究の構成と概要 12

参考文献 14

第2章　気相反応法による AlN 微粉末の合成　16

2.1　はじめに 16

2.2　$AlCl_3$–NH_3系の熱力学 19

2.3　実　　験 21

2.3.1　原　　料 21

2.3.2　AlN 粉末の合成 21

2.3.3　YN/AlN 系複合粉末の合成 24

2.3.4　評　　価 24

2.4 結果と考察 27
2.4.1 粉体特性 27
2.4.2 純　　度 36
2.4.3 低温領域に沈積した粉末 39
2.4.4 粉体収率 41
2.4.5 生成粉末の沈積機構について 43
2.4.6 YCl_3–NH_3系気相反応 46
2.4.7 $AlCl_3$–YCl_3–NH_3系気相反応 47
2.5 ま と め 50
参考文献 53

第3章 回分式浮上窒化法による AlN 微粉末の合成 55
3.1 はじめに 55
3.2 実　　験 56
3.2.1 原　　料 56
3.2.2 合　　成 60
3.2.3 評　　価 60
3.3 反応器内における Al 粒子の運動について 60
3.3.1 ガス流れ場における 1 個の Al 粒子の運動理論 63
3.3.2 ガス流れ場における Al 粒子群の運動理論 64
3.3.3 浮上式流動層による Al 粉末の流動化 67
3.4 結果と考察 68
3.4.1 転 化 率 68
3.4.2 形　　態 68
3.4.3 中空粒子の固定層での再窒化反応 71
3.4.4 中空粒子の粒径分布 74
3.4.5 反応帯での流れ 77
3.4.6 中空粒子の崩壊について 77

3.4.7 1個のAl粒子の窒化反応機構 79
3.4.8 浮上窒化法における窒化反応機構 81
3.5 まとめ 82
参考文献 83

第4章 連続式浮上窒化法による高純度AlN微粉末の合成 84
4.1 はじめに 84
4.2 実験 84
4.2.1 原料 84
4.2.2 合成 87
4.2.3 評価 90
4.3 結果と考察 90
4.3.1 転化率 90
4.3.2 高純度原料を用いた場合の窒化反応機構 90
4.3.3 形態 92
4.3.4 粒径分布 95
4.3.5 純度 95
4.3.6 NH_3を用いた浮上窒化反応 98
4.3.7 NH_3を用いた場合の窒化反応機構 100
4.4 まとめ 102
参考文献 104

第5章 浮上式流動層CVDによるAlN/SiC系複合粉末の合成 105
5.1 はじめに 105
5.2 実験 106
5.2.1 原料 106
5.2.2 合成 106
5.2.3 評価 108
5.3 結果と考察 108

5.3.1 浮上式流動層内での SiC 粒子の挙動 108
5.3.2 AlN 粉末の沈積領域 113
5.3.3 複合粒子の構造 113
5.3.4 複合比に及ぼす合成条件の影響 115
5.4 ま と め 121
参考文献 122

第 6 章 気相反応法および浮上窒化法によって合成した AlN 微粉末の焼結 123
6.1 はじめに 123
6.2 実 験 123
6.2.1 焼結用原料 AlN 粉末 123
6.2.2 焼 結 124
6.2.3 Y_2O_3添加量 124
6.2.4 評 価 127
6.3 結果と考察 127
6.3.1 気相反応法によって合成した AlN 粉末の焼結 127
6.3.2 多成分系気相反応法によって合成した YN/AlN 系複合粉末の焼結 134
6.3.3 浮上窒化法によって合成した AlN 粉末の焼結 141
6.3.4 AlN 粉末の純度および焼結圧力の効果 149
6.4 ま と め 151
参考文献 152

第 7 章 結 論 153
7.1 各章の結論 153
7.2 総 括 156

発 表 論 文 158

謝 辞 160

第1章

緒　　論

1.1　はじめに

窒化物，炭化物，ホウ化物などの非酸化物は天然にはほとんど存在しない．非酸化物は大気中で不安定であり，酸化物へと転化する方が熱力学的に安定なためである．ところが，焼結体や単結晶のようにバルク状にすると表面積の減少に伴って大気中でも安定になり，材料として利用できるようになる．これら非酸化物セラミックスは酸化物セラミックスでは得られない特異な性質を示すものが多く，構造材料として，あるいは機能性材料として各種分野での応用が広がりつつある．

1.2　窒化アルミニウム

窒化アルミニウム（AlN）を他の非酸化物や酸化物であるアルミナ（Al_2O_3）と比較すると，その特徴は以下のように要約できる．

結晶構造　多くの非酸化物は非化学量論組成，あるいはいくつかの多形を有するが，Al–N 系では原子比が 1 : 1 の化学量論組成相だけが見出されており，多形は存在しない．結晶構造は**図 1–1**に示すように六方晶ウルツ鉱型で，2H–AlN と記される．測定されている格子定数を**表 1–1**に示す．研究者によって値が異なるのは固溶している不純物酸素量によって格子定数が変化するためである．このことは格子に酸素を取り込みやすく，その除去は困難であることを示している．含まれる酸素量が多い場合には 1700°C 以上で加熱することにより，$Al_9N_7O_3$

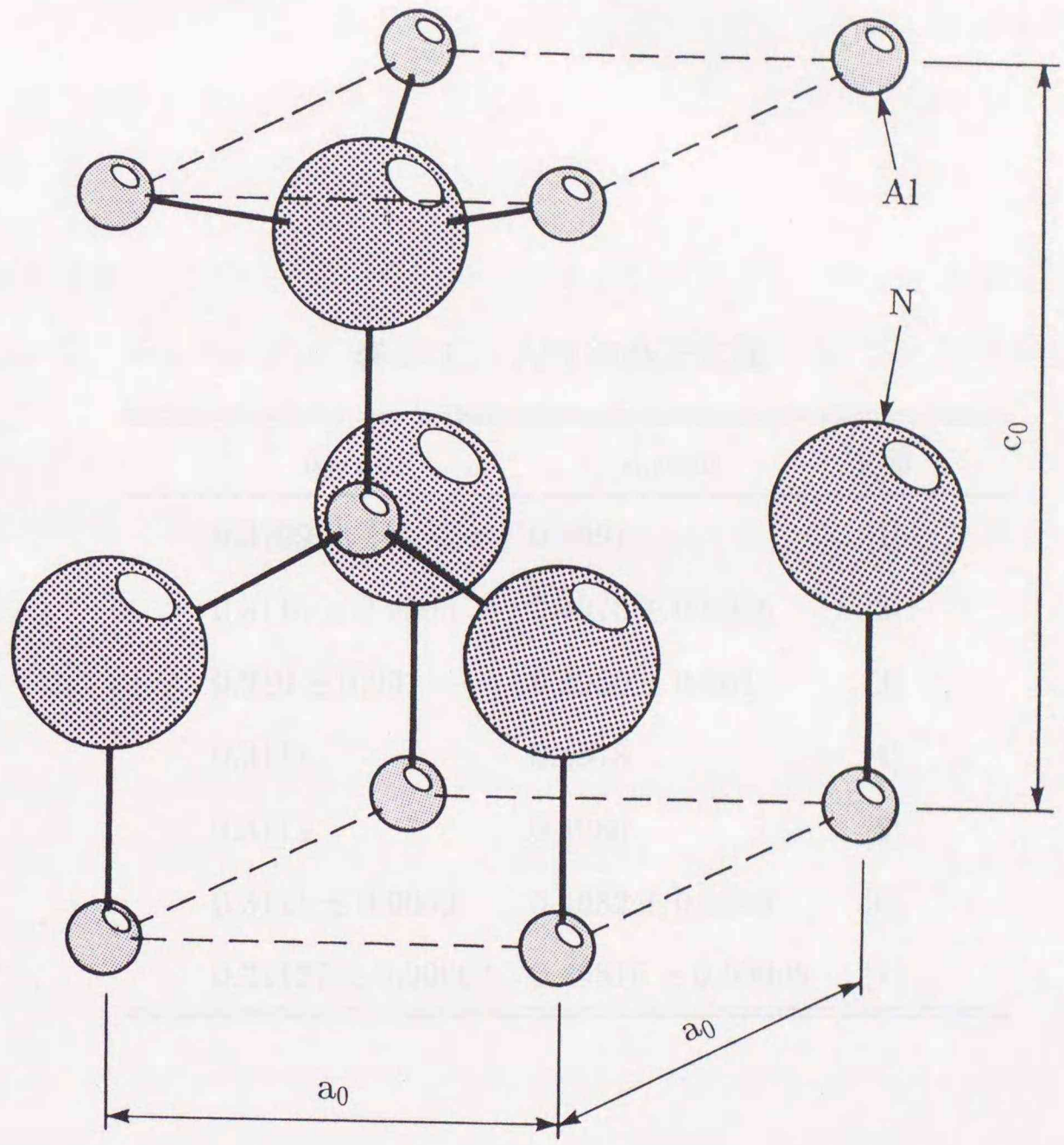


図 1–1　　AlN の単位格子.

表 1–1　AlN の格子定数.

a_0/nm	c_0/nm	文献
0.3199	0.4991	[1]
0.3110 ± 0.0005	0.4975 ± 0.0008	[2]
0.310 ± 0.001	0.4965 ± 0.001	[3]
0.3111	0.4978	[4]
0.3111	0.4980	[5]
0.3111 ± 0.0003	0.4982 ± 0.0003	[6]
0.31127 ± 0.00003	0.49816 ± 0.00005	[7]

(27R)，$Al_7N_5O_3$ (21R)，$Al_6N_4O_3$ (12H)，$Al_{23}N_5O_{27}$ (γ)，$Al_{22}N_2O_{30}$ (ϕ') などの酸窒化物相が生成する [8].

機械的性質　AlN の曲げ強度は Al_2O_3 よりも大きく，高温強度も大きいので [9]，高温材料に適している．結晶粒が柱状に発達した微細構造，いわゆる繊維状構造を持つときには強度が著しく増大する [9]．ただし，非酸化物の中では強度は小さい方である．硬度は Al_2O_3 よりも小さい．

電気的性質　AlN は絶縁体である．電気抵抗が大きく，誘電率と誘電損失が小さいので，絶縁材料に適している．これらに関しては Al_2O_3 とほぼ同じ特性を示す．

化学的性質　Al_2O_3 は多くの溶融金属に濡れるのに対して，AlN は**表 1–2**[10] に示すように濡れにくいので，金属溶融用るつぼに用いられている．多くの酸に対して安定であるが，アルカリには侵される．

熱的性質　代表的な非酸化物の昇華点あるいは融点を**表 1–3**[11] に示す．AlN は常圧では 2517°C で昇華する．この温度は Al_2O_3 の融点よりもおよそ 500°C 高い．

AlN は大気中で 700°C 以上に加熱されると酸化され始め，徐々に Al_2O_3 に転化する．開気孔のない緻密な AlN セラミックスは表面に形成される酸化被膜も緻密であり，しかも密着性がよいために不動態膜として作用し，それ以上の酸化を抑制する．その結果，酸化が表面だけにとどまり，より高温までの耐熱性を示すようになる．耐火物としては 2000°C 程度までの使用に耐えられることが知られている [12].

熱伝導率の理論値を**表 1–4**[7] に示す．AlN の 320W·m^{-1}·K^{-1} という値は，放熱フィンなどに使われているアルミニウム（Al）の 235W·m^{-1}·K^{-1}[13] よりも大きく，高熱伝導性材料への応用が期待される．

焼 結 性　焼結性は結合のイオン性および融点を参考にして推定することができる．**表 1–5**に代表的な非酸化物のイオン性を示す．

表 1–2　各種溶融金属と AlN との接触角（真空中）†.

溶融金属	温度/°C	接触角/deg
Cu	1100	100
	1180	155
Al	850～1000	138
Sn	250	100
Bi	250	98
Fe, Co, Ni	1500～1600	濡れない

†文献 [10]

表 1–3　非酸化物の昇華点あるいは融点†.

		昇華点/°C
AlN		**2517**
Si_3N_4	α	1878
SiC	α	2972
	β	2986
		融　点/°C
TiB_2		2920
TiC		3017 ± 15
TiN		2947 ± 50
（参考） Al_2O_3	α	2042

†文献 [11]

表 1–4　非酸化物の熱伝導率の理論値（27°C）†.

	熱伝導率/$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
ダイヤモンド	2000
c-BN	1300
SiC	490
BeO	370
BP	360
AlN	**320**
BeS	300
BAs	210
GaN	170
Si	160
AlP	130
GaP	100

†文献 [7]

表 1–5　非酸化物のイオン性‡.

	AlN	**0.43**
	TiN	0.43
	Si_3N_4	0.30
	TiC	0.22
	TiB_2	0.13
	SiC	0.12
（参考）	Al_2O_3	0.63

‡Pauling の式による

AlN は共有結合の寄与の方が大きいが，非酸化物の中ではイオン性に富む方である．したがって，AlN は非酸化物の中では焼結性に富む方であると判断される．実際に，焼結時に液相を生成する物質を添加することによって，常圧下でも十分に緻密化させることが可能であることが知られている．

1.3 AlN セラミックスの用途

家電品や自動車などへ組み込まれる IC は絶縁基板に膜回路やモノリシック IC，半導体チップ，RCL 素子などが実装されているハイブリッド IC である．現在，その基板としては Al_2O_3 セラミックスが使われているが，その性能が近年の高集積化に対応できなくなってきており，代替材料の開発が望まれている．AlN は**表 1–6**[7, 14] に示すように，この用途に要求されるいくつかの性質が Al_2O_3 に比べて優れている．たとえば，熱伝導率が数倍大きく，高い放熱性が期待される．熱膨張係数はシリコン（Si）のそれ 4.15×10^{-6}[15] に近く，Al_2O_3 に必要とされた膨張緩衝材が不要である．強度はより大きく，厚さを減らすことができる．硬度はより小さいので加工しやすい．以上のことから，AlN は Al_2O_3 に替わる IC 基板材料として利用可能であると期待されている．

AlN は構造材料として用いるには強度や耐クリープ性などの機械的特性が不十分であるが，これらの性質は第 2 の物質を複合化することによって向上させることができる．たとえば，AlN に炭化ケイ素（SiC）を混合して焼結すると焼結温度によって複合セラミックスあるいは固溶体が得られ，耐熱性，高温強度，耐高温クリープ性，耐高温酸化性などが向上する [16]–[19]．また，AlN それ自体は高熱伝導物質であるが，SiC を固溶することによって著しく低熱伝導化する [17, 20]．このため，高温において腐食性環境に曝される構造材料として利用可能であると期待されている．

1.4 AlN 粉末の合成法

AlN 粉末の合成法は還元窒化法，気相反応法，直接窒化法に大別される．

表 1–6　AlN と Al_2O_3の比較†.

		AlN	Al_2O_3
熱伝導率（理論値）	/$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	320	50
（焼結体での実測値）		100～260	20～30
比抵抗	/$\Omega \cdot m$	10^{12}	10^{12}
絶縁耐圧	/$10^6 V \cdot m^{-1}$	14～17	10
誘電率（室温，1MHz）		8.8	8.5
誘電損失（1MHz）	/10^{-4}	1	3
熱膨張係数（室温～400°C）	/$10^{-6}K^{-1}$	4.5	7.3
密　度	/$kg \cdot m^{-3}$	3260	3990
ヤング率	/10^{-4}kPa	2.7	3.6
曲げ強度	/MPa	400～500	200～300
融　点	/°C	2517（昇華）	2042

†文献 [7, 14]

還元窒化法はAl_2O_3を窒素（N_2）雰囲気中で炭素還元してAlNを得る方法である．

$$Al_2O_3 + 3C + N_2 \rightarrow 2AlN + 3CO \tag{1.1}$$

生成するAlN粉末の粒径はAl_2O_3粉末のそれに依存するため，原料として用いるAl_2O_3粉末の粒径の調整が必要である．また，Al_2O_3からAlNへの転化を完結させるために炭素を過剰に用いるので，最終的には未反応炭素を燃焼除去する工程が必要である．

気相反応法は気相中での化学反応によって固体を生成する手法である．分子レベルの大きさから1μm以下の微細な粉末を容易に得ることができる．一般的な特徴として，粒径分布が狭いこと，生成粒子の凝集が少ないこと，気体あるいは揮発性原料を用いるためその精製が容易であり高純度の生成物が得られることなどが知られている[21]．

直接窒化法はAlとN_2との反応によるものである．

$$Al + \frac{1}{2}N_2 \rightarrow AlN \tag{1.2}$$

反応系は最も簡単であり，副生成物が生成しない．原料のAlとN_2は高純度のものが安価に得られるので，純度の高いAlN粉末を低コストで合成できる．しかし，窒化反応の反応熱によって原料Alが溶融，凝集して窒化反応を不完全にするため，直接窒化法によって高純度のAlN粉末を製造することは困難であった．この凝集を防ぐことができれば高純度のAlN粉末を得ることができるであろう．

1.5 本研究の目的

AlNセラミックスの特性は焼結用原料となるAlN粉末の特性に著しく影響される．そこで本研究では，AlNセラミックスの高熱伝導絶縁基板材料への応用を念頭に置いて，主に，焼結用原料となるAlN微粉末の合成法について検討する．AlN粉末には粒径が微細で均一であること，および純度が高いことが要求される．

現在市販されているAlN粉末の中で，粒径，純度共に高く評価されているものは徳山曹達(株)が還元窒化法によって製造している粉末である[22]．AlNセラミックスに関する最近のほとんどの研究ではこのAlN粉末が用いられている．しかし，還元窒化法は前述したように複雑な工程を経る方法であるため，今後AlNの市場拡大に伴う大量生産には適さないものと推測できる．一方，気相反応法や直接窒化法は比較的単純な工程からなる方法である．ところが，これらの手法によって合成したAlN粉末から高熱伝導AlNセラミックスを作製する研究は非常に少ない．そこで，本研究では気相反応法と直接窒化法の2種類の方法を行い，得られたAlN粉末およびそれから作製したAlNセラミックスの特性を評価することによって，それぞれの粉末合成法の優劣を検討することを目的とする．また，これらの気相反応法と直接窒化法の手法を利用して，新規な複合粉末合成法を開発することを目的とする．

1.6 本研究の構成と概要

本研究は7章から構成されている．

第1章「緒論」では，AlNの特徴，AlNセラミックスの用途，およびAlNセラミックスの原料となるAlN微粉末を合成する方法を概説し，本研究の目的を示した．

第2章「気相反応法によるAlN微粉末の合成」では，塩化アルミニウム（$AlCl_3$）とアンモニア（NH_3）の気相反応によってAlN微粉末を合成することを試みた．得られたAlN粉末については粉体特性を評価し，その制御を検討した．また，多成分系気相反応を利用することにより，焼結助剤となる窒化イットリウム（YN）との複合粉末の合成を試みた．

第3章「回分式浮上窒化法によるAlN微粉末の合成」では，回分式流動層反応装置を用いる浮上式流動層を考案し，微粉末を安定的に流動化させることを可能にした．さらに，浮上式流動層を利用してAl粉末をN_2気流中に浮上させ，直接窒化反応によってAlN微粉末を合成する浮上窒化法を考案した．これによっ

て直接窒化法の欠点であったAlの凝集を完全に防ぐことができ，微細なAlN粉末を得ることができた．

第4章「連続式浮上窒化法による高純度AlN微粉末の合成」では，第3章で開発した装置の形式を並流気流層に変更して，AlN粉末の連続合成を可能にした．また，高純度原料やNH_3を用いることによって，合成温度を低下できることを見出した．

第5章「浮上式流動層CVDによるAlN/SiC系複合粉末の合成」では，陽イオンも陰イオンも異なる4元系複合粉末を合成するための新規な手法を考案し，高温構造材料の原料粉末となるAlN/SiC系複合粉末を実際に合成した．この方法は第2章で確立した気相反応法と第4章で確立した浮上式流動層の手法を組み合わせたもので，浮上式流動層CVDと命名した．浮上式流動層を用いることによって，通常の流動層を用いた場合に比べて微細な粒子を流動化できることが見出された．AlNとSiCの複合比は適当な合成条件を設定することによって制御できた．

第6章「気相反応法および浮上窒化法によって合成したAlN微粉末の焼結」では，気相反応法および浮上窒化法によって合成したAlN微粉末の焼結を行った．どのAlN粉末もイットリア（Y_2O_3）を助剤として用いることによって，十分に緻密化させることができた．多成分系気相反応によって合成したYN/AlN系複合粉末の焼結によって，YNが助剤として作用することが確認された．浮上窒化法によって合成したAlN粉末からは，市販のAlN粉末からの焼結体に匹敵する高い熱伝導率を有する焼結体が得られた．

第7章「結論」では，第6章までに得た知見を総括し，本研究で行った気相反応法および浮上窒化法がAlN微粉末の工業的製造法として有望であるとの結論を導いた．さらに，AlN粉末の合成およびAlN系セラミックスの作製において，今後解決すべき問題点を予測した．

参考文献

[1] H. Ott: "The Lattice of Aluminum Nitride (AlN)," *Z. Phys.*, **22**, 201–214 (1924).

[2] M. V. Stakelberg and K. F. Spiess: "The Structure of Aluminum Carbonitride, Al_5C_3N," *Z. Phys. Chem.*, **175A**, 140–153 (1935).

[3] J. A. Kohn, P. G. Cotter and R. A. Potter: "Synthesis of Aluminum Nitride Monocrystals," *Am. Mineral.*, **41**, 355–359 (1956).

[4] G. A. Jeffrey, G. S. Parry and R. L. Mozzi: "Study of the Wurtzite-Type Binary Compounds. I. Structures of Aluminum Nitride and Beryllium Oxide," *J. Chem. Phys.*, **25**, 1024–1031 (1956).

[5] K. M. Taylor and C. Lenie: "Some Properties of Aluminum Nitride," *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 308–314 (1960).

[6] C. M. Drum: "Axial Imperfections in Filamentary Crystals of Aluminum Nitride. I," *J. Appl. Phys.*, **36**, 816–823 (1965).

[7] G. A. Slack: "Nonmetallic Crystals with High Thermal Conductivity," *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 321–335 (1973).

[8] J. W. McCauley and N. D. Corbin: "High Temperature Reactions and Microstructures in the Al_2O_3–AlN System," in *Progress in Nitrogen Ceramics*, edited by F. L. Riley, Martinus Nijhoff Pub. (1983) pp.111–118.

[9] 米屋勝利: "チッ化アルミニウム," 化学と工業, **24**, 413–416 (1971).

[10] G. V. Samsonov and I. M. Vinitskii: in *Handbook of Refractory Compounds*, IFI/Plenum, New York (1980) p.399.

[11] D. R. Stull and H. Prophet: 「熱化学データ表」, 堀越研究所 (1975) pp.90, 109, 201, 442, 443, 446, 988, 1000.

[12] G. Long and L. M. Foster: "Aluminum Nitride, a Refractory for Aluminum to 2000 ℃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 53–59 (1959).

[13] 近角聰信, 木越邦彦, 田沼静一: 「最新元素知識」, 東京書籍 (1976) p.34.

[14] 篠崎和夫, 柘植章彦: "高熱伝導性セラミックス," 化学と工業, **37**, 628–630 (1984).

[15] 「化学便覧 基礎編 改訂3版」, 日本化学会編, 丸善 (1984) p.II-21.

[16] W. Rafaniello, K. Cho and A. V. Virkar: "Fabrication and Characterization of AlN–SiC Alloys," *J. Mater. Sci.*, **16**, 3479–3488 (1981).

[17] R. Ruh and A. Zangvil: "Composition and Properties of Hot-Pressed SiC–AlN Solid Solution," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 260–265 (1982).

[18] R. Ruh, A. Zangvil and J. Barlowe: "Elastic Properties of SiC, AlN and Their Solid Solutions and Particulate Composites," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 1368–1373 (1985).

[19] Z. C. Jou, S. Y. Kuo and A. V. Virkar: "High Temperature Creep in Polycrystalline AlN–SiC Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **21**, 3015–3018 (1986).

[20] L. D. Bentsen and D. P. H. Hasselman: "Effect of Hot-Pressing Temperature on the Thermal Diffusivity/Conductivity of SiC/AlN Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, C-40–C-41 (1983).

[21] 「超微粒子ハンドブック」, フジ・テクノシステム (1990) pp.193–224.

[22] 倉本信行: "窒化アルミニウム粉末とその現状," セラミックス, **22**, 29–34 (1987).

第 2 章

気相反応法による AlN 微粉末の合成

2.1 はじめに

AlN が生成する気相反応は以下の 3 式に分類される.

$$\mathrm{Al_{(g)}} + \frac{1}{2}\mathrm{N_{2(g)}} \rightarrow \mathrm{AlN_{(s)}} \tag{2.1}$$

$$\mathrm{Al\text{–}X\text{–}N_{(g)}} \rightarrow \mathrm{AlN_{(s)}} + \mathrm{X_{(g)}} \tag{2.2}$$

$$\mathrm{Al\text{–}X_{(g)}} + \mathrm{X'\text{–}N_{(g)}} \rightarrow \mathrm{AlN_{(s)}} + \mathrm{X'\text{–}X_{(g)}} \tag{2.3}$$

反応 (2.1) は Al 蒸気と N_2を反応させる気相直接窒化反応である．Al の常圧における沸点は 2494°C[1] であるから，Al 蒸気の分圧を高めて過飽和度を大きくするにはかなりの高温を必要とする．減圧下では比較的低温でも蒸発するが高い収量は望めない．Al の蒸発に電子ビーム加熱を利用する方法も考案されているが [2]，特殊な装置の利用は汎用性に欠けるので，この反応による AlN 粉末の工業的製造は困難であると考えられる.

反応 (2.2) はひとつの分子の中に Al と N を含む化合物の分解反応である．そのような化合物にはアルミニウムイミド（シクロアラザン）やヘキサフルオロアルミン酸アンモニウム（$(NH_4)_3AlF_6$）などがあるが，高価であることが欠点である.

反応 (2.3) は Al を含む化合物と N を含む化合物との交換反応である．そのような化合物としては，前者にはハロゲン化アルミニウムがあり，後者には NH_3 がある．これらは比較的低温で気体となるから，原料濃度の制御が容易であり，しかも安価である．そこで本章では，反応 (2.3) にしたがって AlN 微粉末を合

成するための検討を行った.

$AlCl_3$–NH_3系気相反応による AlN の合成については薄膜の生成やコーティングに関する研究がほとんどである．この系で微粉末が合成できることは古くから知られているが [3]，詳細な報告例は見当たらない．そこで本章では，$AlCl_3$–NH_3系気相反応によって AlN 微粉末を合成し，得られた AlN 微粉末について粉体特性，純度，収率などを検討した.

一般に AlN の焼結においては，焼結の促進と熱伝導の向上のために添加剤が加えられている．添加はボールミルなどを用いた機械的混合で通常行われている．AlN 粉末は水分によって加水分解するので，すべての操作は不活性雰囲気下で行われなければならない．しかし，水分をまったく含まない雰囲気での混合は実験上不可能であり，AlN が微粉末になるほどそこにわずかに含まれる水分さえ捕獲してしまう．そこで本章では，混合工程を省略するために，添加剤を含む複合粉末の合成についても検討した.

AlN の焼結に対する添加剤としては一般に Y_2O_3が用いられる．しかし，気相反応法によって AlN 粉末を合成しようとするとき，酸化物である Y_2O_3を同時に合成することはできない．Y_2O_3以外の添加剤としては，YN が有効であることが知られている [4]．窒化物であれば AlN との同時合成が可能であると考えられる．そこで，$AlCl_3$と NH_3との気相反応系に，原料としてイットリウム（Y）系化合物を加えた多成分系気相反応を行うことにより，AlN と YN の複合粉末を合成することを試みた.

気相反応を行うためには，反応場にすべての原料を気体として供給しなければならない．容易に入手できる無水 Y 系化合物の融点と沸点を**表 2–1**に示す [5, 6]．どの化合物も融点，沸点ともに高い．本研究では，この中では融点が最も低い塩化イットリウム（YCl_3）を選択し，反応器内の高温部で蒸発させて反応場に供給することにした.

表 2–1　無水イットリウム化合物†.

		融点/°C	沸点/°C
フッ化イットリウム	YF_3	1152	2230
塩化イットリウム	YCl_3	721	1507
臭化イットリウム	YBr_3	904	1470
ヨウ化イットリウム	YI_3	965	1307
酸化イットリウム	Y_2O_3	2410	(4300)

†文献 [5, 6]

2.2　$AlCl_3$–NH_3系の熱力学

$AlCl_3$–NH_3系で起こることが予想される反応としては以下のものが挙げられる.

$$NH_{3(g)} = \frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)} \tag{2.4}$$

$$AlCl_{3(g)} + \frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)} = AlN_{(s)} + 3HCl_{(g)} \tag{2.5}$$

$$AlCl_{3(g)} + NH_{3(g)} = AlN_{(s)} + 3HCl_{(g)} \tag{2.6}$$

$$AlN_{(s)} = Al_{(l)} + \frac{1}{2}N_{2(g)} \tag{2.7}$$

$$HCl_{(g)} + NH_{3(g)} = NH_4Cl_{(s)} \tag{2.8}$$

これらの反応について分圧基準の平衡定数 K_pを文献 [7] の自由エネルギーを基に計算し，その温度変化を**図 2–1**に示した．それぞれの K_pの変化は次のことを示している.

(I) NH_3は約 180°C 以上の温度で N_2と H_2に分解する（反応 (2.4)）．(II) $AlCl_3$と N_2および H_2からは AlN は生成しない（反応 (2.5)）．しかし，NH_3の分解は触媒が存在しなければきわめて遅いので，NH_3は高いエネルギー状態のままで存在できる．そのため，(III) $AlCl_3$と NH_3から AlN が生成する（反応 (2.6)）．(IV) 一度生成した AlN は分解しない（反応 (2.7)）．(V) NH_3が過剰のとき，約 370°C 以下の温度で NH_4Cl が生成する（反応 (2.8)）.

気相反応によって粉末が生成するためには均一核生成が起こらなければならない．核生成の様式を決定づけるのは過飽和度で，その反応の平衡定数 K_pと気体種の分圧との関数である．過飽和度が大きければ均一核生成が起こるが，小さければ不均一核生成が起こって，膜，ウィスカー，バルク状結晶が生成する.

原料濃度が一定であれば，K_pが核生成の様式を予測するための目安となる．すなわち，K_pが大きいほど粉末の生成が容易である．金属塩化物と NH_3との気相反応による窒化物粉末の合成に関する研究としては，四塩化チタン（$TiCl_4$）からの窒化チタン（TiN）微粉末の合成が報告されている [8]．この系で TiN 粉末が生成するためには，$K_p > 100$ となる条件が必要であった．本研究の系では，反応 (2.6) の K_pは温度が高いほど大きく，600°C 以上で $K_p > 100$ となる.

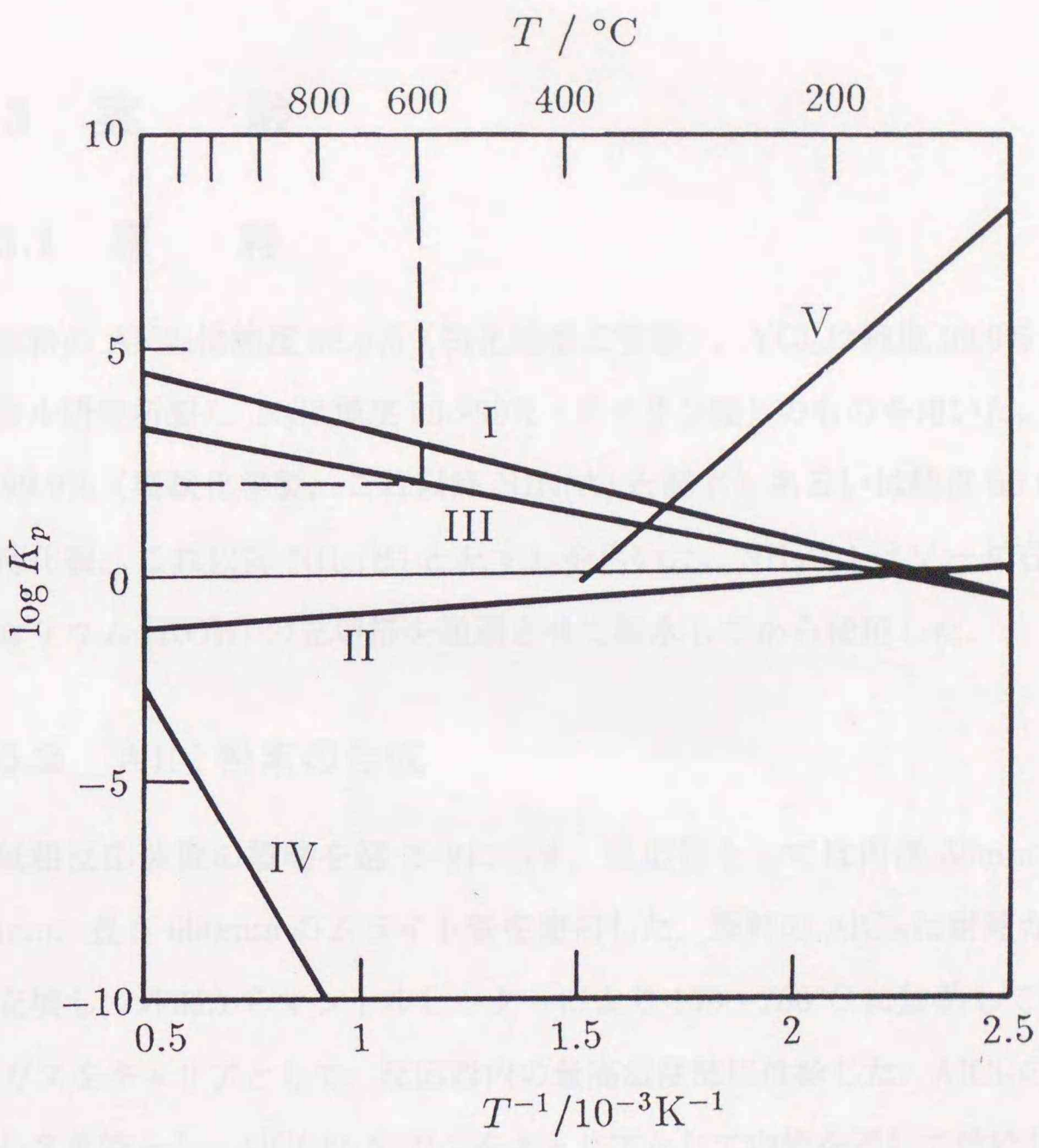


図 2–1　$AlCl_3$–NH_3系の平衡定数.

I. $NH_{3(g)} = \frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)}$,

II. $AlCl_{3(g)} + \frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)} = AlN_{(s)} + 3HCl_{(g)}$,

III. $AlCl_{3(g)} + NH_{3(g)} = AlN_{(s)} + 3HCl_{(g)}$,

IV. $AlN_{(s)} = Al_{(l)} + \frac{1}{2}N_{2(g)}$,

V. $HCl_{(g)} + NH_{3(g)} = NH_4Cl_{(s)}$.

系が異なるので同じ値をそのまま適用することはできないが，粉末生成の下限温度は 600°C 程度であるものと予測した．

2.3　実　　験

2.3.1　原　　料

原料の $AlCl_3$は純度 98.0%（和光純薬工業製），YCl_3は純度 99.9%（トリケミカル研究所製），N_2は純度 99.999%（テイサン製）のものを用いた．NH_3は純度 99.9%（製鉄化学製，これ以降 NH_3(A) と記す）あるいは純度 99.999%（住友精化製，これ以降 NH_3(B) と記す）を用いた．NH_3(A) はソーダ石灰と水酸化カリウム (KOH) の充填搭を通過させて脱水してから使用した．

2.3.2　AlN 粉末の合成

気相反応装置の概略を図 **2–2**に示す．反応器としては内径 35mm あるいは 42mm，長さ 600mm のムライト管を使用した．原料の $AlCl_3$は耐熱ガラス容器に充填し，外部からマントルヒーターにより 150〜200°C に加熱して昇華させ，N_2ガスをキャリアとして，反応器内の最高温度部に供給した．$AlCl_3$の導入管は同心 2 重管とし，$AlCl_3$は N_2ガスをキャリアとして内管を通して供給した．反応器内部の $AlCl_3$導入管の先端（これ以降 $AlCl_3$供給口という）にはバルク状 AlN 結晶が析出するので，内管と外管の間には保護ガスとして N_2を流し，その生成を抑制した．耐熱ガラス容器から反応器までの間は外部からリボンヒーターで 200°C に加熱して，$AlCl_3$が反応前に析出しないようにした．NH_3は N_2で希釈し，反応器上流端から別の導入管を通して供給した．

反応器内部には図 **2–3**に示すような温度分布が存在した．電気炉中心部の長さ約 100mm の範囲の温度は設定した一定の温度に保たれ，そこから離れるにしたがって温度は低下した．これ以降は設定した最高温度を反応温度，反応器内の各位置での温度を反応器内温度として区別する．$AlCl_3$は加熱長の中心部に供給したので，反応温度帯の長さは約 50mm であることになる．

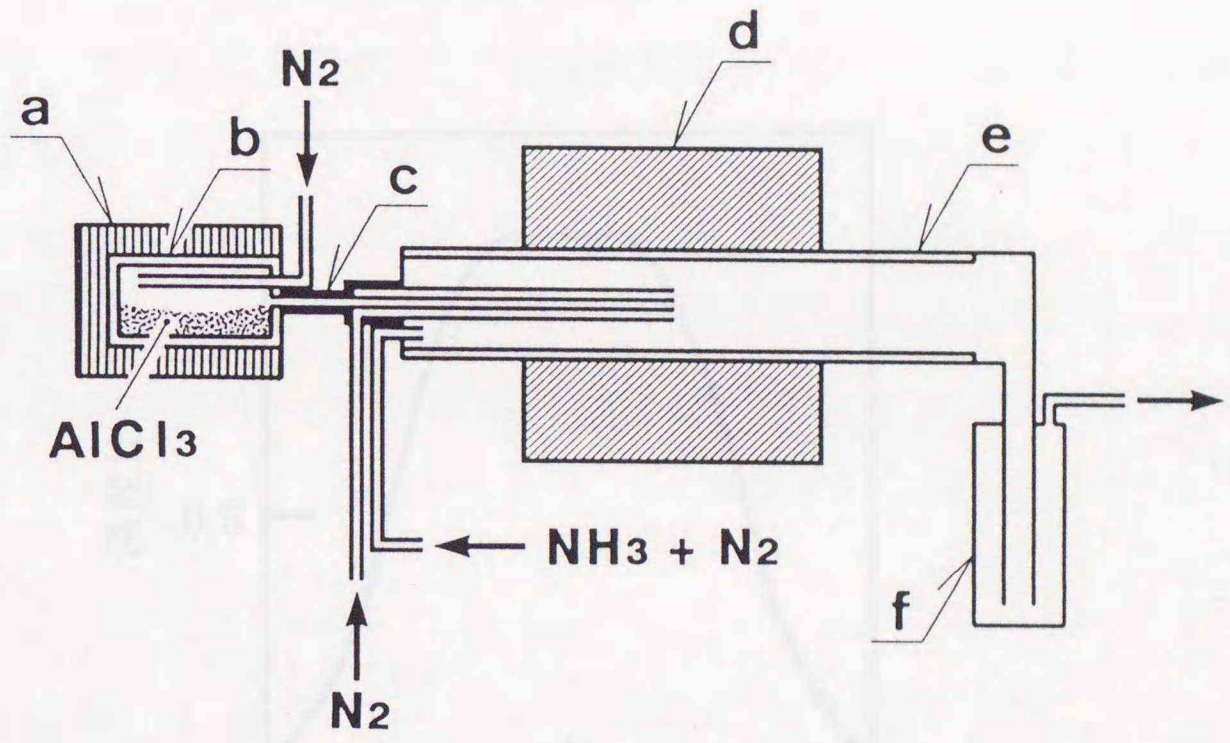


図 2–2　AlN 粉末合成のための気相反応装置の概略図.

a: マントルヒーター，b: 耐熱ガラス容器，c: リボンヒーター，d: 電気炉，e: 反応器，f: トラップ.

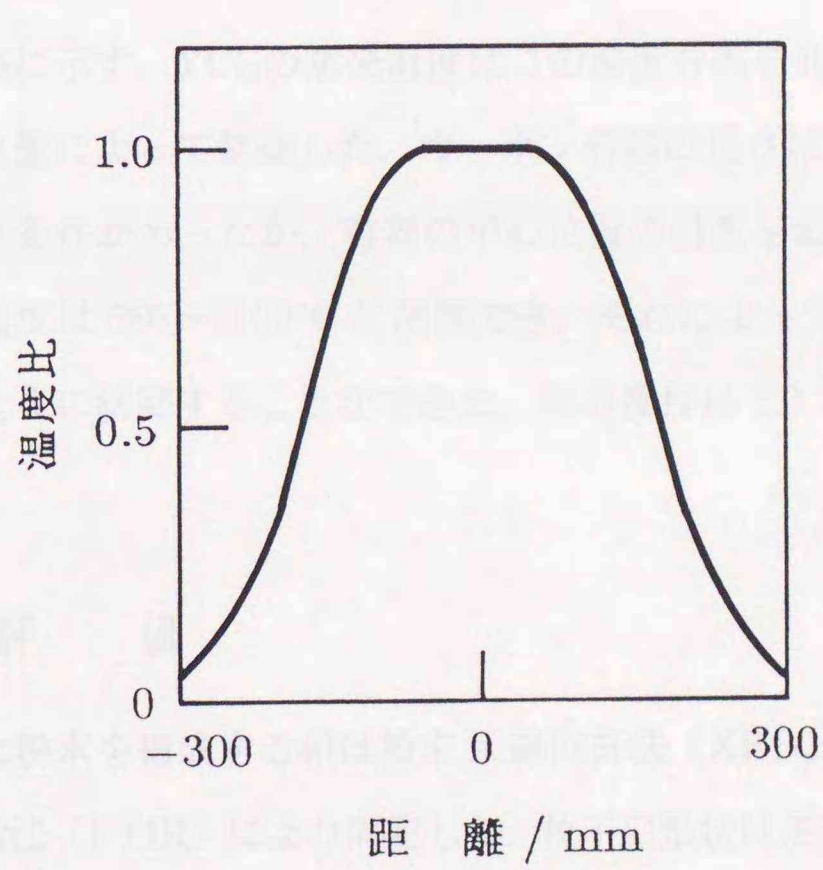


図 2–3　反応器内温度分布.

縦軸は反応器内の各位置で測定した温度（反応器内温度）/°C の最高温度（反応温度）/°C に対する比．横軸は $AlCl_3$ 供給口からのガス流れ方向への距離.

反応条件は，反応温度 500～1190°C，$AlCl_3$供給速度 2～4mmol·min^{-1}，NH_3 ガス流量 133～667cm^3 · min^{-1}（室温基準）とした．NH_3と N_2の総流量は 200～1000cm^3 · min^{-1}（室温基準）とし，その中で NH_3濃度は 40～67vol%とした．

2.3.3　YN/AlN 系複合粉末の合成

複合粉末合成のための実験装置の概略を図 **2–4**に示す．YCl_3はカーボン容器に入れて下流端付近の低温部に置き，合成開始時に第 1 炉の高温部（$AlCl_3$供給管の下）へ移動して蒸発させた．反応温度は 1100°C とした．反応器内温度分布を図 **2–5**に示す．YCl_3の蒸発温度はこの温度分布を利用してカーボン容器を移動する位置によって制御した．カーボン容器の長さは 50mm で，その両端で温度が違う条件があったが，容器の中心位置の温度を蒸発温度とした．その結果，蒸発温度は 580～1100°C に制御でき，それによって蒸発速度を図 2–5の●印で示すように制御することができた．他の操作は 2.3.2節で述べた方法と同様である．

2.3.4　評　　価

得られた粉末を構成する相は粉末 X 線回折法（XRD）およびフーリエ変換赤外分光分析法（FTIR）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．粒径分布は遠心沈降光透過法によって測定した．平均粒径はメジアン径，すなわち累積頻度 50wt%での粒径によって表した．比表面積は BET 法によって測定した．酸素量は酸素量測定装置（LECO，TC136）を用いて求めた．

複合粉末の複合比は，$AlCl_3$供給口から 100mm の位置で回収した試料について，ICP 発光分光分析法により Al と Y の濃度を定量して求めた．また，大気中 800°C で 5h 加熱して Al_2O_3と Y_2O_3まで酸化させ，電子線マイクロアナライザ（EPMA）によっても分析した．さらに EPMA によって複合粉末中の元素の分布を分析した．

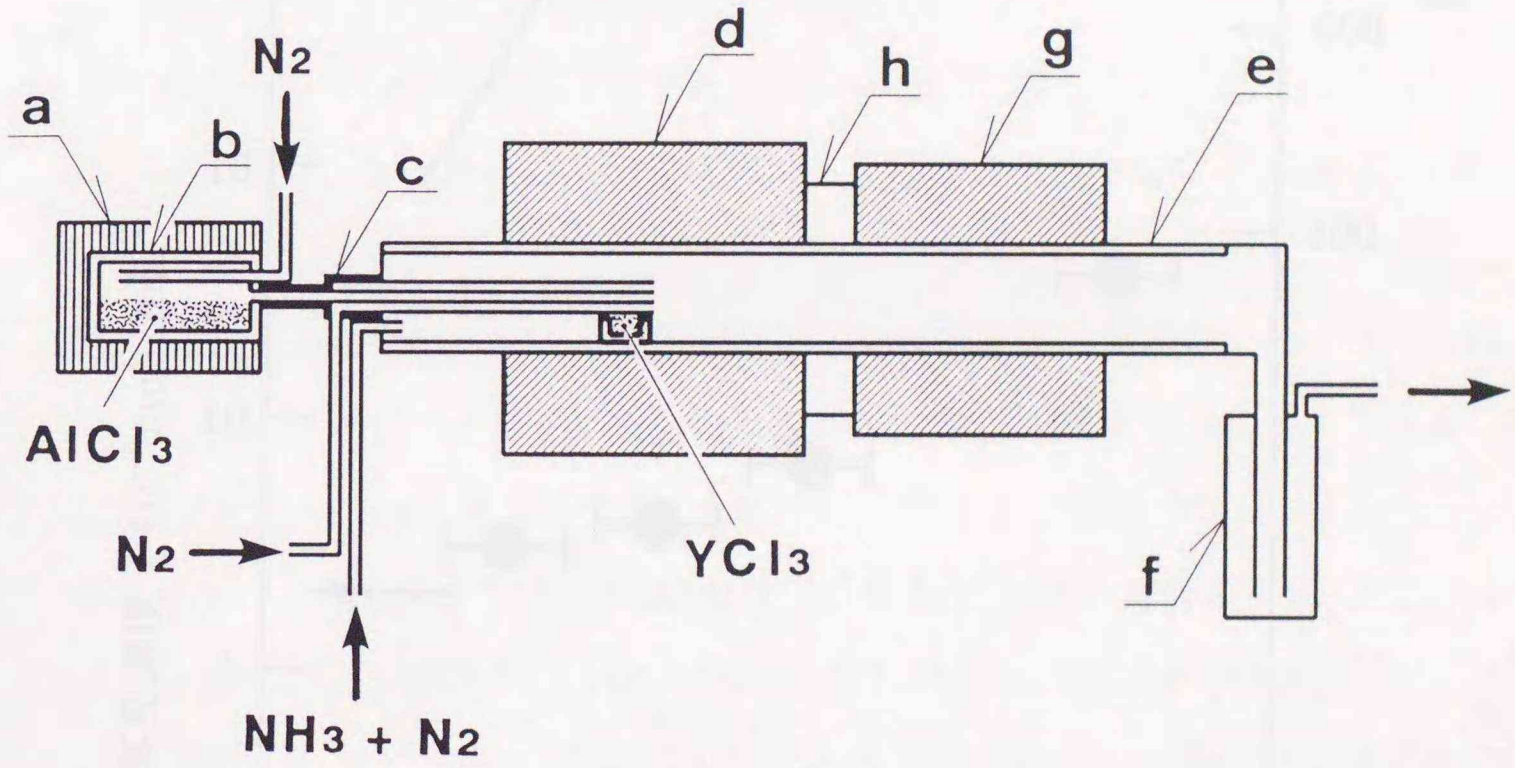


図 2–4　YN/AlN 系複合粉末合成のための気相反応装置の概略図.
a:マントルヒーター，b:耐熱ガラス容器，c:リボンヒーター，d:第 1 炉，e:反応器，f:トラップ，g:第 2 炉，h:断熱材.

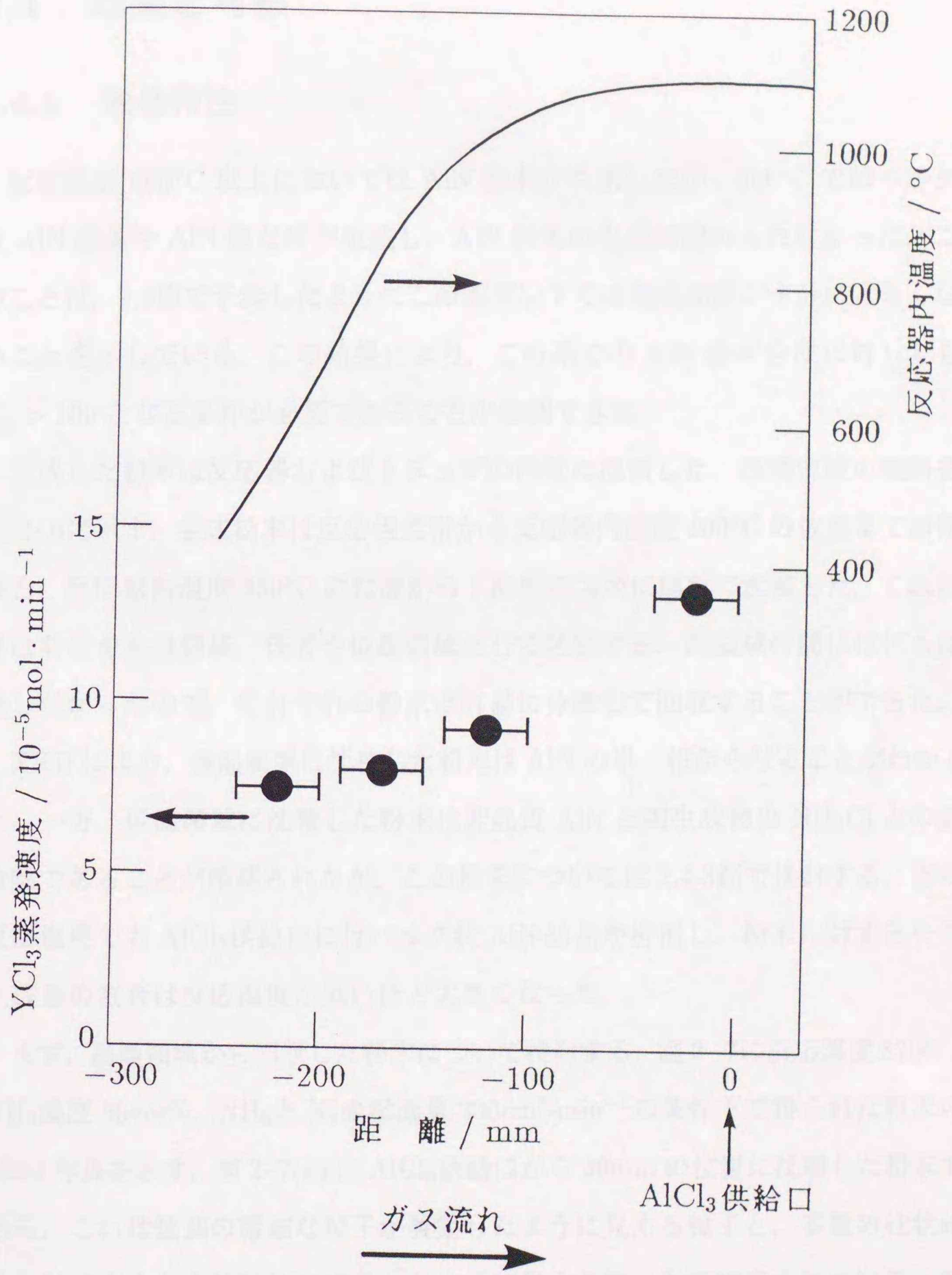


図 2–5　　反応器内温度分布（曲線）と YCl_3蒸発速度（●）.

横軸は $AlCl_3$供給口からのガス流れ方向への距離.

2.4　結果と考察

2.4.1　粉体特性

反応温度 600°C 以上においては AlN 粉末が生成したが，500°C ではバルク状 AlN 結晶や AlN 膜だけが生成し，AlN 粉末の生成は認められなかった．このことは，2.2節で予測したようにこの温度以下では過飽和度が十分に大きくないことを示している．この結果により，この系での AlN 粉末合成に対しても $K_p > 100$ となる条件が必要であることが確認できた．

生成した粉末は反応器およびトラップの内壁に沈積した．沈積位置の概略を**図 2–6**に示す．生成粉末は反応温度帯から反応器内温度 400°C の位置までの領域と，反応器内温度 350°C の位置から下流側の領域に別れて沈積した．これ以降は前者を高温領域，後者を低温領域として区別する．両領域の間には何も沈積しなかったので，それぞれの粉末は容易に分離して回収することができた．

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 NH_4Cl との混合物であることが確認されたが，この粉末については 2.4.3節で検討する．どの反応温度でも $AlCl_3$供給口にはバルク状 AlN 結晶が析出し，粉末に対するその生成量の割合は反応温度が低いほど大きくなった．

まず，高温領域から回収した粉末について検討する．**図 2–7**に反応温度 870°C，NH_3濃度 55vol%，NH_3と N_2の総流量 330cm^3·min^{-1}の条件下で得られた粉末の SEM 写真を示す．図 2–7(a) は $AlCl_3$供給口から 30mm の位置に沈積した粉末である．これは数個の微細な粒子が凝集したように見える粒子と，多数の柱状結晶が粒子中心から放射状に成長したように見える粒子から構成されている．粒子径は 0.3〜1μm と不均一である．

一方，図 2–7(b) は $AlCl_3$供給口から 100mm の位置に沈積した粉末である．わずかな凝集が一部で観察されるものの，ほとんどの粒子は粒径 0.4〜0.5μm と微細であり，比較的揃っている．

図 2–8に各反応温度において生成した AlN 粉末が沈積した高温領域の範囲を

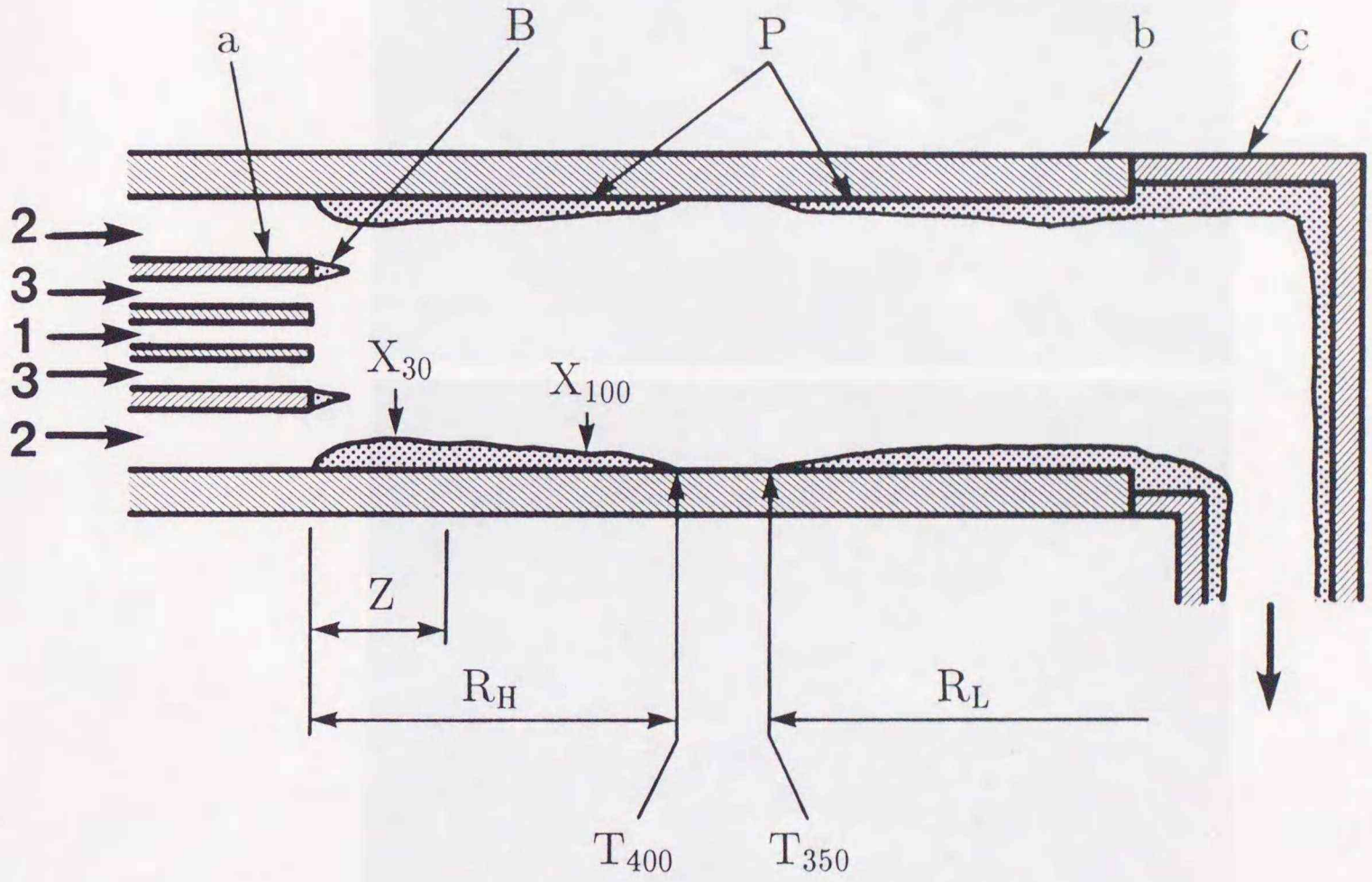


図 2–6　　気相反応によって生成した粉末の沈積位置の概略.

装置各部　a: $AlCl_3$導入管，b: 反応器，c: トラップ.

原料　1: $AlCl_3+N_2$，2: NH_3+N_2，3: N_2（保護ガス）.

生成物　B: バルク状 AlN 結晶，P: 生成粉末.

Z: 反応温度帯，T_{400}: 反応器内温度 400°C の位置，T_{350}: 反応器内温度 350°C の位置，R_H: 高温領域，R_L: 低温領域.

粉体特性は主に $AlCl_3$供給口から 30mm の位置（X_{30}）および 100mm の位置（X_{100}）から回収した粉末に対して評価した.

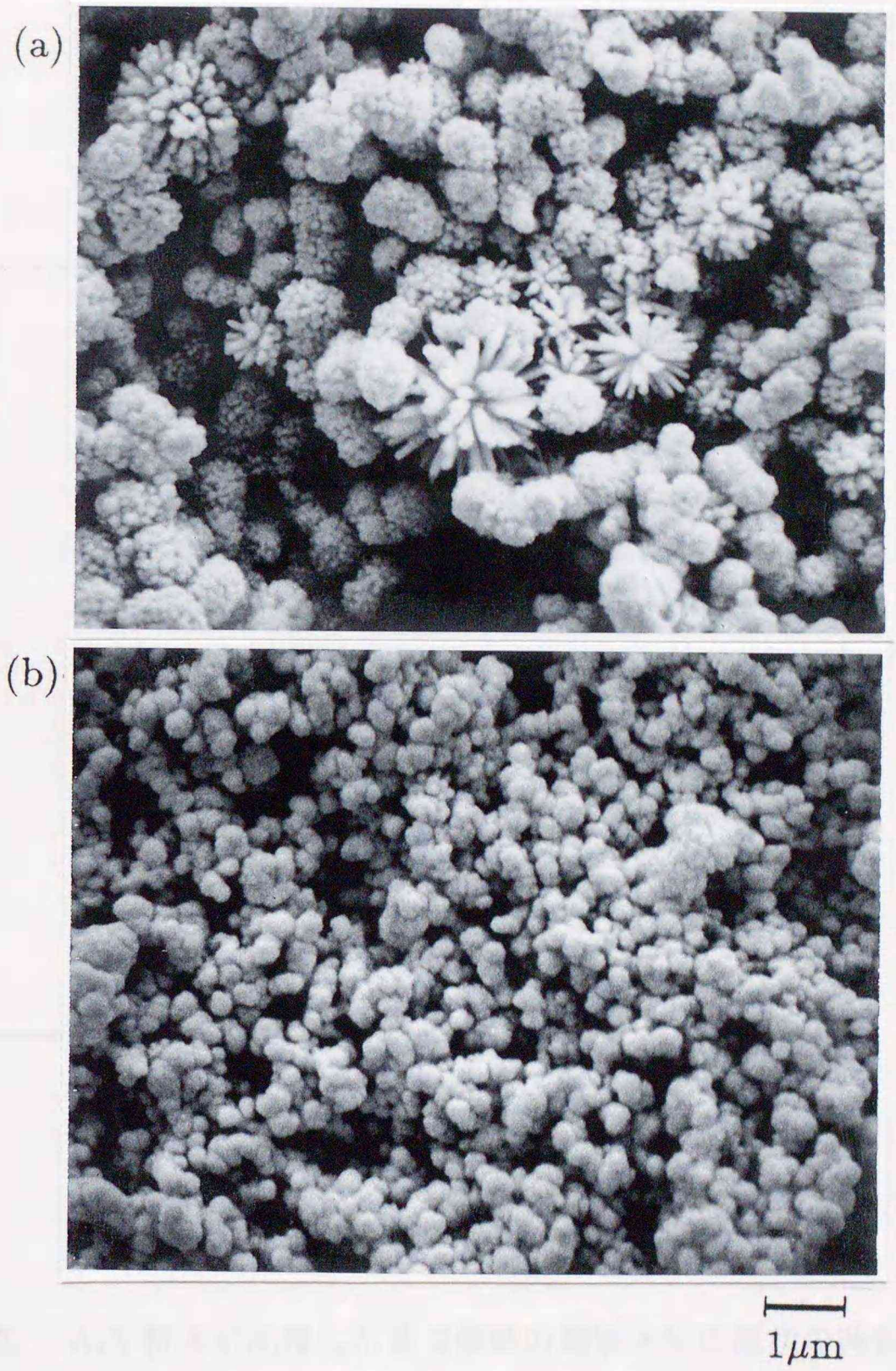


図 2–7　気相反応法によって合成した AlN 粉末の SEM 写真.

$AlCl_3$供給口から (a) 30mm，(b) 100mm の位置に沈積した粉末.

反応温度 870°C，NH_3濃度 55vol%，NH_3と N_2の総流量 330$cm^3 \cdot min^{-1}$.

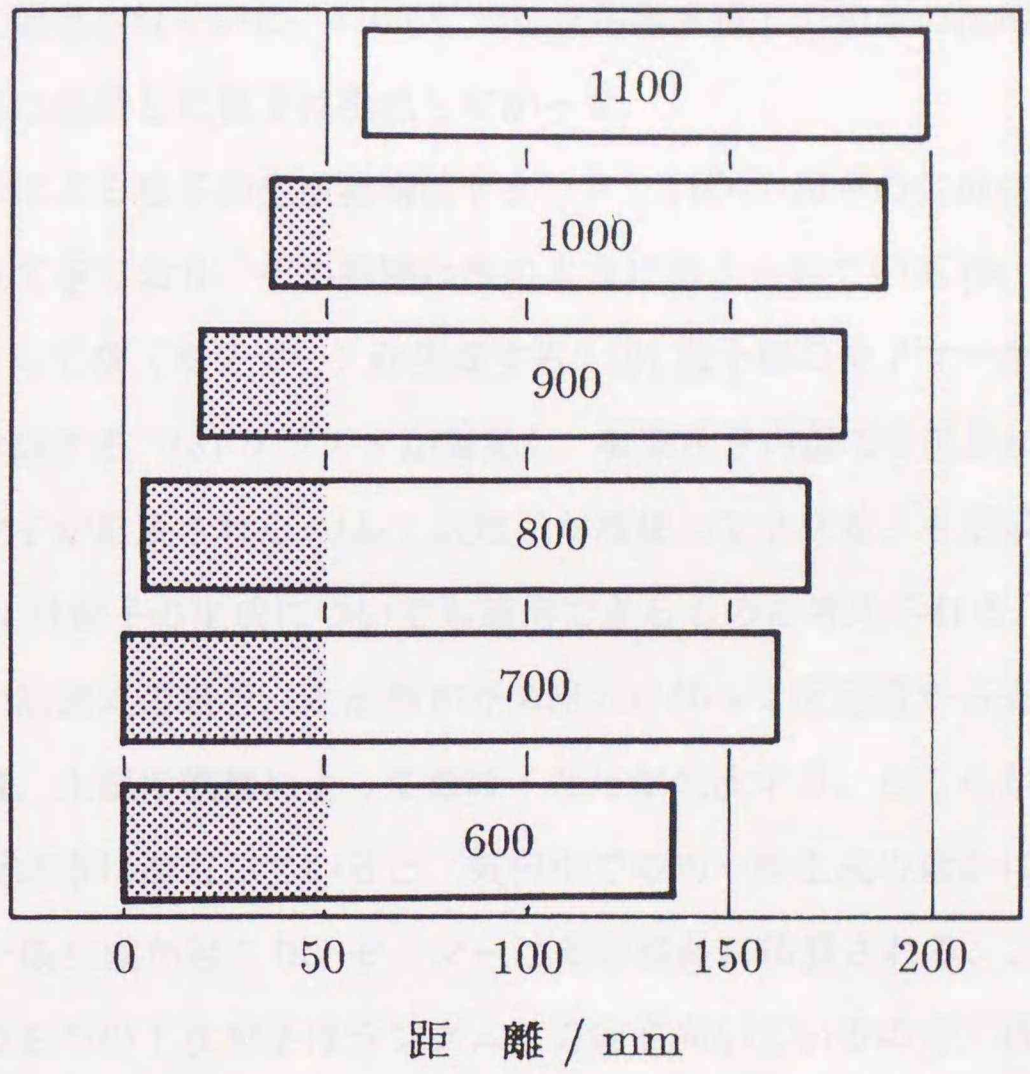


図 2–8　　AlN 粉末が沈積した高温領域の範囲と反応温度の関係.

横軸は $AlCl_3$供給口からのガス流れ方向への距離，図中の数字は反応温度/°C．影を付けた範囲は放射状に成長した粒子が沈積した領域に対応する．沈積範囲の右端は高温領域の終端すなわち反応器内温度 400°C の位置に相当する.

示す．600°C では粉末は $AlCl_3$供給口の直後から沈積したが，反応温度が高くなるにつれて沈積が始まる位置は下流側へと移動した．粉末の沈積量は $AlCl_3$供給口付近で最も多く，下流側ほど少なかった．放射状に成長した粒子が沈積する範囲は反応温度に関係なく $AlCl_3$供給口から 50mm までの範囲であり，反応温度帯内に限定されていた．1100°C では反応温度帯での粉末の沈積は認められず，放射状に成長した粒子は生成しなかった．

気相反応による粒子の生成機構はチタニア（TiO_2）粒子の生成について詳しく研究されてきており，その概略は次のように考えられている [9]–[12]．(1) 化学反応によって核（モノマー）が生成する．(2) 数十個のモノマーが凝集してクラスタを形成する．(3) クラスタが凝集し，凝集粒子内部での拡散により，結晶質の 1 次粒子が形成される．(4) 1 次粒子が凝集して 2 次粒子を形成する．この機構は AlN 微粒子の生成についても適用できるものと考えられる．

反応系が流通式の場合，生成物がガス流れに伴って反応帯から完全に排出されるならば，上記の機構によって微粒子だけが生成する．ところが，生成した微粒子が反応帯に滞留していると，気相中での均一核生成のほかに微粒子表面での不均一核生成が起こり，モノマーはその成長に消費される．2 次粒子を構成するおのおのの 1 次粒子はランダムな方向を向いているので，成長速度が均等ならば球状の粒子が生成するはずである．しかし，AlN 結晶の成長速度は a 軸方向よりも c 軸方向の方が速いので [13]，表面の法線方向に c 軸を向けている 1 次粒子がより速く成長する．その結果として柱状結晶が放射状に成長した粒子が生成するものと考えられる．

反応温度帯の外では温度が低いので拡散のためのエネルギーが得られず，結晶成長は起こらない．そのため，放射状に成長した粒子が回収される領域は反応温度帯に限定されたものと考えられる．

各反応温度で合成した AlN 粉末の X 線回折図を図 **2–9**に示す．どの粉末も AlN の単一相から構成されている．反応温度が高くなるにつれて回折強度は大きく，線幅は狭くなっており，結晶性が高くなったことを示している．同じ反応温度では，$AlCl_3$供給口から 30mm の位置に沈積した粉末の方が回折強度が

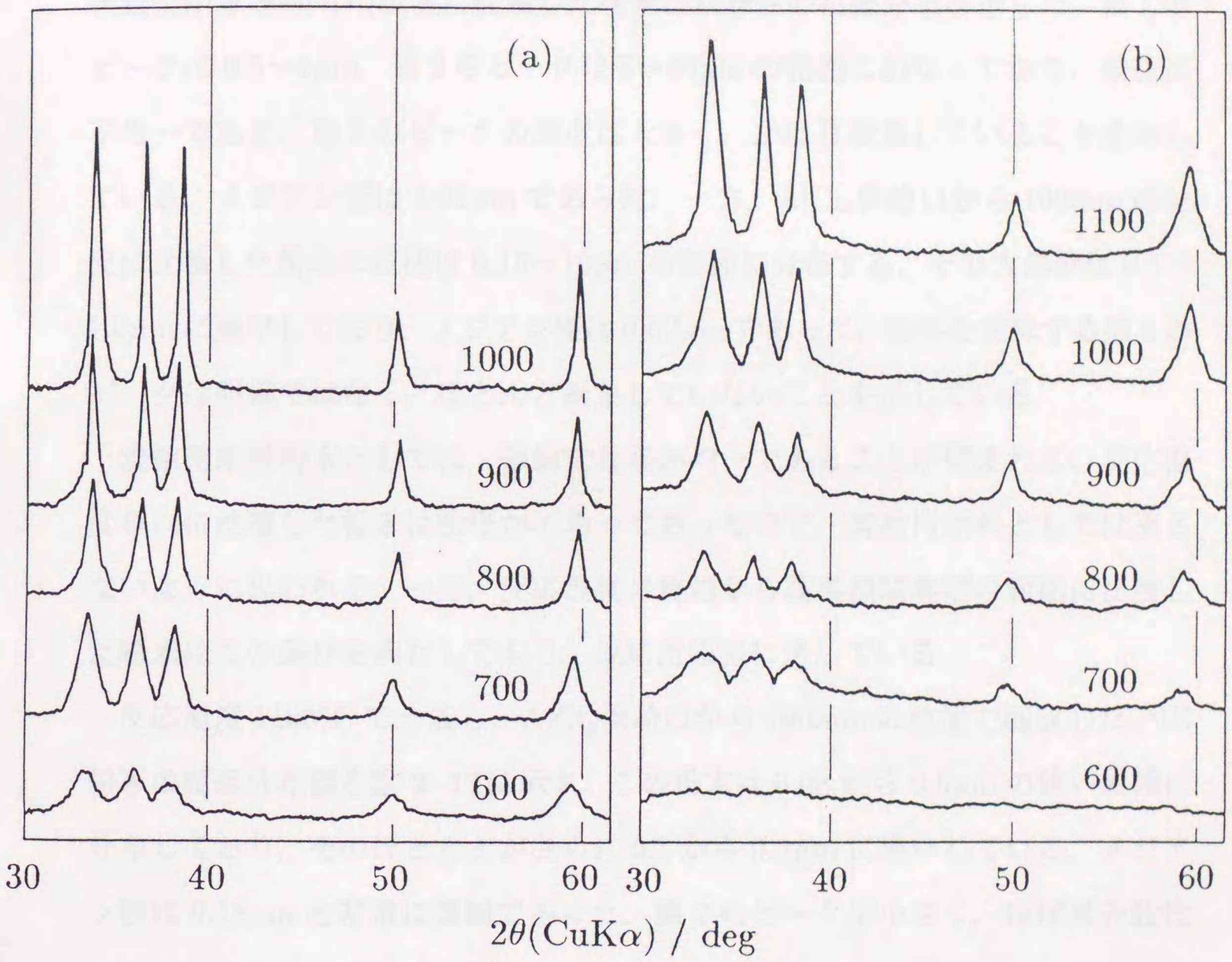


図 2–9　気相反応法によって合成した AlN 粉末の X 線回折図.
$AlCl_3$供給口から (a) 30mm, (b) 100mm の位置に沈積した粉末. 図中の数字は反応温度/°C.

大きい．このことは図 2–7(a) に示したような放射状に成長した粒子がより高い結晶性を持つことを示している．

反応温度 700°C で得られた AlN 粉末の粒径分布図を図 **2–10**に示す．$AlCl_3$ 供給口から 30mm の位置に沈積した粉末は双峰性の粒径分布を示した．第 1 のピークは 0.5〜4μm，第 2 のピークは 8〜40μm の範囲にわたっており，粒径は不均一である．第 2 のピークの頻度は大きく，かなり凝集していることを示している．メジアン径は 1.91μm であった．一方，$AlCl_3$供給口から 100mm の位置に沈積した粉末の粒径は 0.15〜10μm の範囲に分布する．その大部分は 0.4〜1.0μm に集中しており，メジアン径は 0.62μm であった．凝集を意味する第 2 のピークは明確ではなく，ほとんど凝集していないことを示している．

焼結用原料粉末としては，微細で粒径が均一であることが望まれる．反応温度帯内に沈積した粉末は粒径が不均一であったので，焼結用原料としては適さないように思われる．一方，反応温度帯終端から高温領域終端の範囲に沈積した粉末はこの条件を満たしており，焼結用原料に適している．

反応温度 1100°C で合成し，$AlCl_3$供給口から 100mm の位置で回収した AlN 粉末の粒径分布図を図 **2–11**に示す．この粉末は 0.08 から 0.6μm の狭い範囲に分布しており，そのほとんどがさらに 0.1 から 0.3μm に集中している．メジアン径は 0.18μm と非常に微細であった．第 2 のピークは小さく，ほぼ単分散性であることから，ほとんど凝集していないことがわかる．図 2–10(b) との比較により，反応温度が高いと粒径が微細で，均一になることが示唆される．

$AlCl_3$供給口から 150 および 200mm の位置に沈積した粉末の粒径分布図は 100mm の位置に沈積した粉末のそれ（図 2–11）とほぼ同じであり，粒径および粒径分布は反応温度帯外では沈積した位置によって変化しないことがわかった．生成した粒子が輸送中に凝集するならば，沈積位置による粒径の変化が観察されるはずである．したがって，粒子の成長および凝集は反応温度帯だけで起こるものと考えられる．

1100°C で合成した粉末の BET 表面積は 46$m^2 \cdot g^{-1}$と求められた．この値を粒径に換算すると 0.04μm となる．これは，0.04μm の 1 次粒子が凝集して約

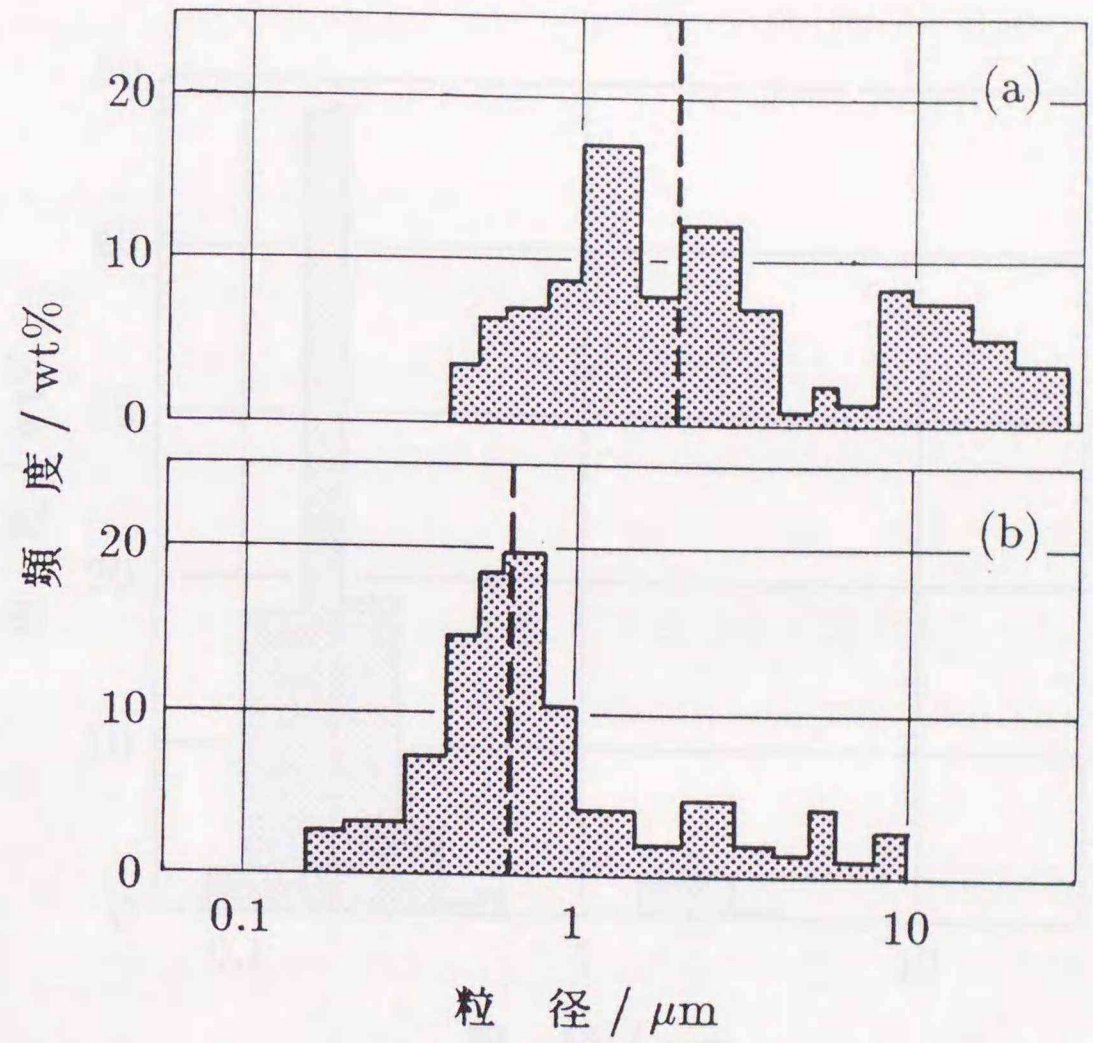


図 2–10　気相反応法によって合成した AlN 粉末の粒径分布図.

反応温度 700°C. $AlCl_3$供給口から (a) 30mm, (b) 100mm の位置に沈積した粉末. 破線はそれぞれのメジアン径 (a) 1.91, (b) 0.62μm を表す.

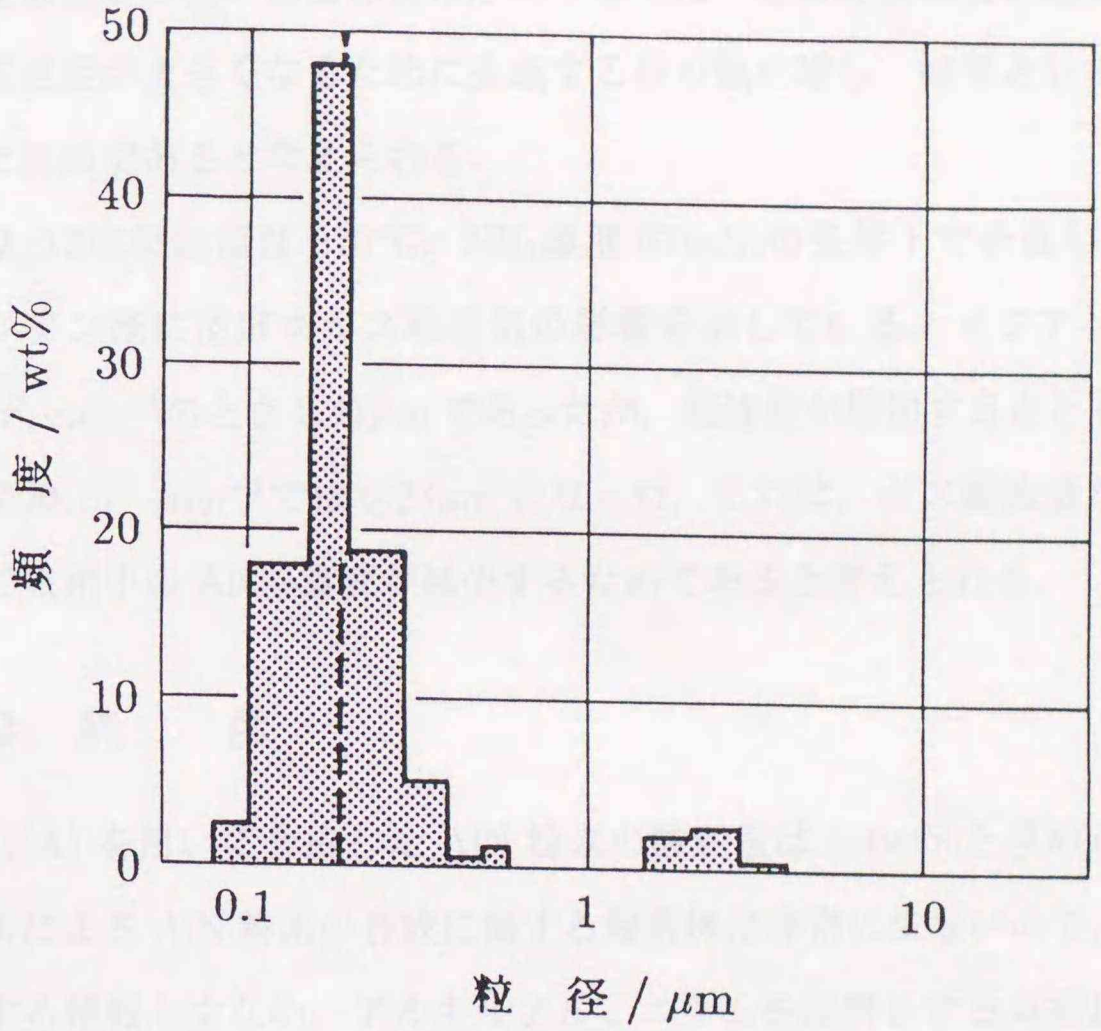


図 2–11　気相反応法によって合成した AlN 粉末の粒径分布図.

反応温度 1100°C. $AlCl_3$供給口から 100mm の位置に沈積した粉末. 破線はメジアン径 0.18μm を表す.

0.2μm の 2 次粒子を形成していることを示している．

図 2–12に NH_3と N_2の総流量 330cm$^3\cdot$min^{-1}，NH_3濃度 55vol%の条件下で合成した AlN 粉末のメジアン径に及ぼす反応温度の影響を示す．メジアン径は 720°C では 1.45μm であったが，1190°C では 0.16μm であり，先に予測したように反応温度が高いほど粒径は小さくなった．この理由は反応温度が高いほど核生成速度が大きくなるために生成する核の数が増し，結果として粒子の数も増したためであると考えられる．

図 2–13は反応温度 870°C，NH_3濃度 67vol%の条件下で合成した AlN 粉末のメジアン径に及ぼすガス総流量の影響を示している．メジアン径は総流量 200cm$^3\cdot$min^{-1}のとき 0.41μm であったが，総流量が増加するとともに小さくなり，1000cm$^3\cdot$min^{-1}では 0.23μm となった．これは，ガス総流量が増加するにつれて気相中の $AlCl_3$濃度が減少するためであると考えられる．

2.4.2　純　　度

NH_3(A) を用いて合成した AlN 粉末の酸素量は 8.4wt%と求められた．気相反応法による AlN 粉末の合成に関する報告例は非常に少ないので，その酸素量に関する情報も少ない．アルキルアルミニウムを原料とする気相反応では，酸素量が 18.8wt%の AlN 粉末が得られると報告されており [14]，本研究ではそれよりもかなり高い純度が得られたことになる．しかし，還元窒化法によって製造される市販の AlN 粉末の 1.0wt%に比べると大きい値であった．

同時に，$AlCl_3$供給口に析出したバルク状 AlN 結晶についても酸素量を測定したところ，2.9wt%となった．バルク状結晶の比表面積は小さいのでその安定性は焼結体と同程度であり，不活性雰囲気下で取り扱う限り酸素量はほとんど変化しないはずである．一方，粉末は比表面積が大きいために酸素を捕獲しやすい．したがって，AlN 粉末の酸素量は合成直後ではバルク状結晶と同じ 3wt%程度であるが，その後の回収から保存，分析までのプロセス中に雰囲気から酸素分を捕獲し，8.4wt%に増加したものと推測される．

酸素量のより少ない AlN 粉末を合成するためには，高純度原料を用いればよ

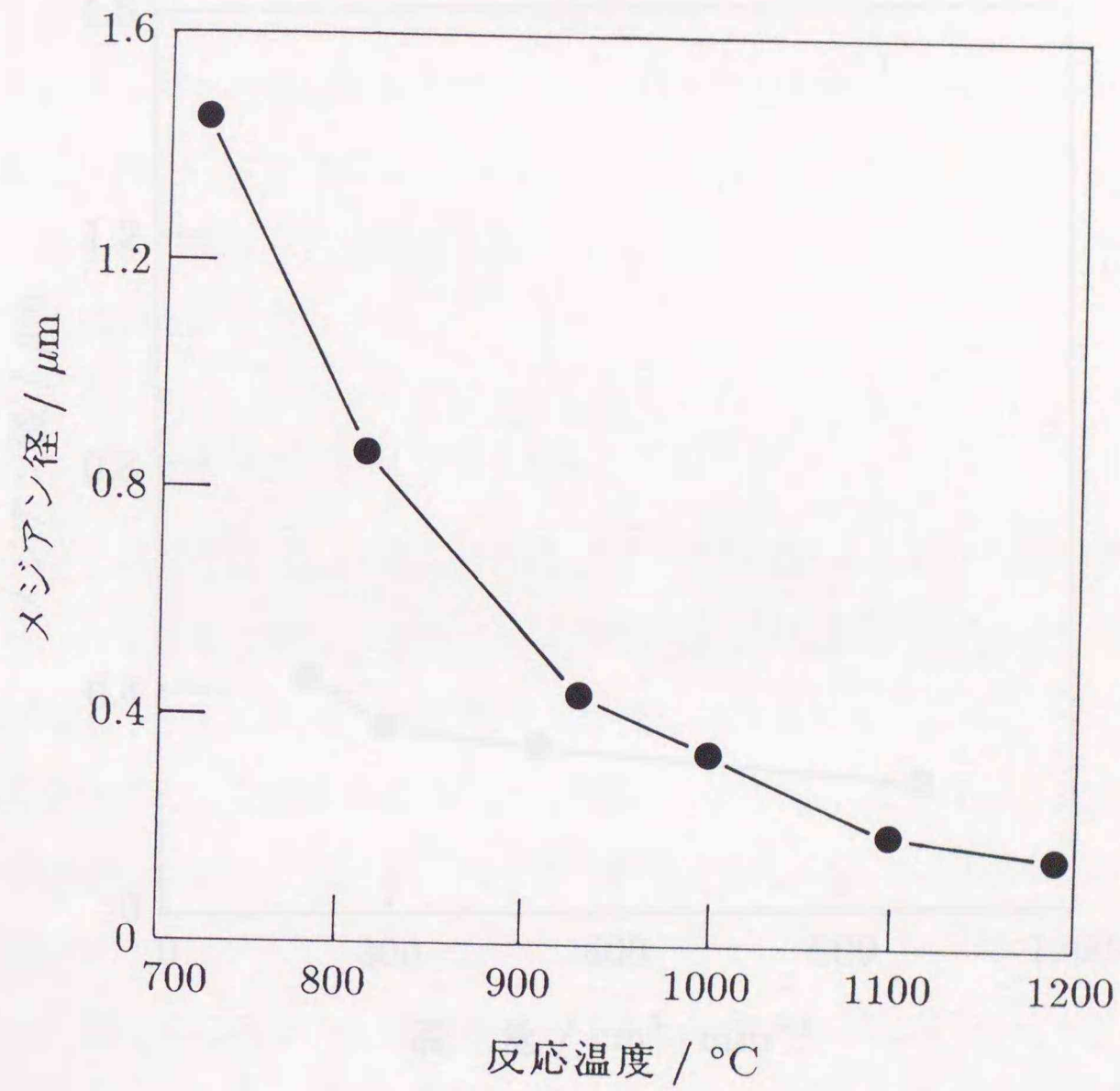


図 2–12　反応温度によるメジアン径の変化.

NH_3 と N_2 の総流量は 330$cm^3 \cdot min^{-1}$, NH_3 濃度は 55vol%.

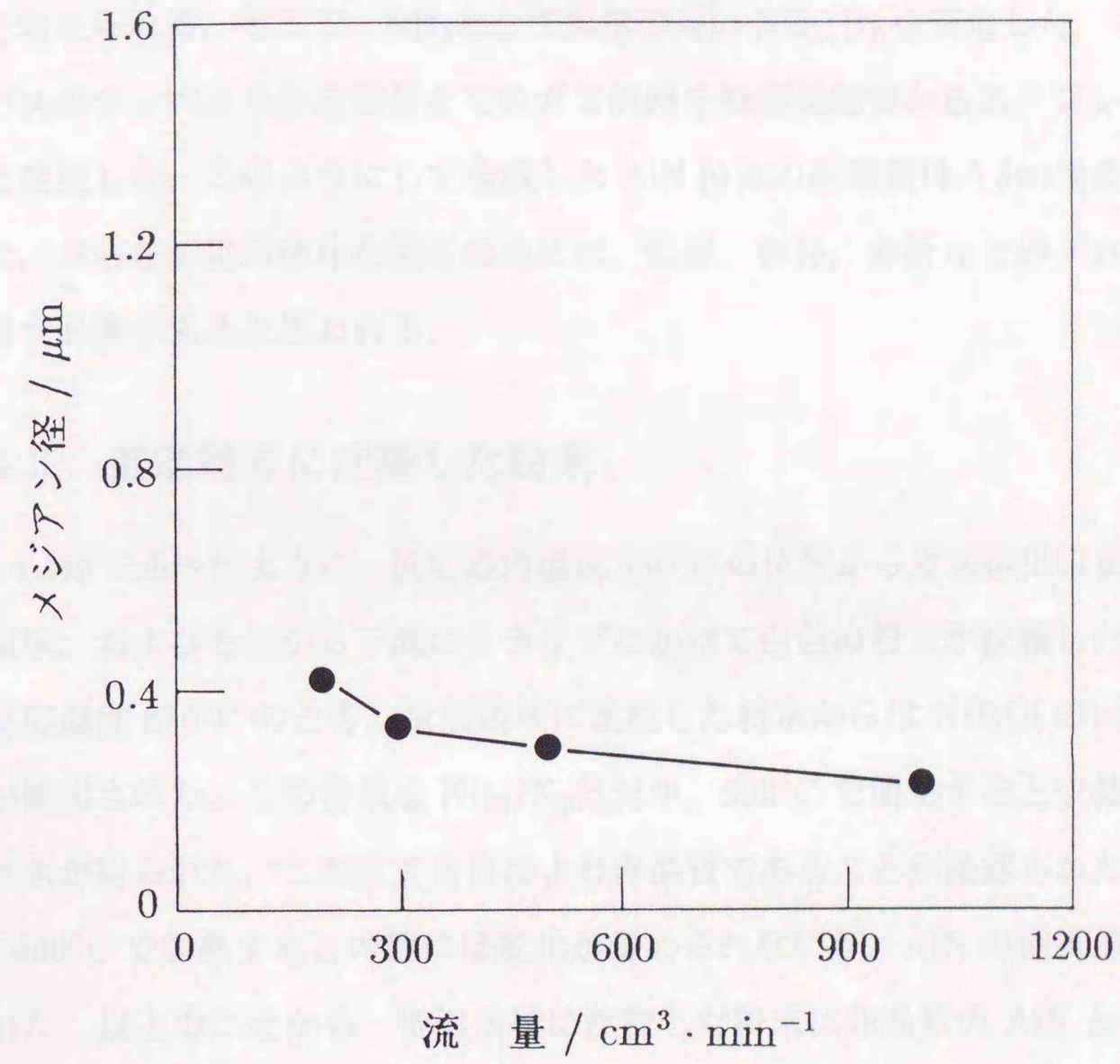


図 2–13　NH_3 と N_2 の総流量によるメジアン径の変化.

反応温度は 870°C, NH_3 濃度は 67vol%.

いと推測できる．用いた $AlCl_3$中の主な不純物は HCl であり，昇華する際に精製されるため [15]，高純度 $AlCl_3$を使用する効果は小さいと考えられる．これに対して NH_3中の主な不純物は H_2O であるから，高純度 NH_3の使用は有効であると考えられる．そこで，NH_3として純度の高い NH_3(B) を使用した．さらに，各ガスのボンベから反応装置までのガス流路を樹脂製配管からステンレス製配管に変更した．このようにして合成した AlN 粉末の酸素量は 5.3wt%まで減少した．さらなる高純度化を図るためには，回収，保存，分析などのプロセスを見直す必要があると思われる．

2.4.3　低温領域に沈積した粉末

2.4.1節で述べたように，反応器内温度 350°C の位置からガス排出口までの低温領域，およびそこから下流のトラップにかけて白色の粉末が沈積した．

反応温度 870°C のとき，低温領域に沈積した粉末からは NH_4Cl の回折線だけが検出された．この粉末を NH_3/N_2気流中，500°C で加熱すると少量の白色の粉末が得られた．これはＸＲＤにより非晶質であることが確認された．さらに 1400°C で加熱すると外観には変化が認められないが，AlN の回折線が検出された．以上のことから，低温領域に沈積した粉末は非晶質の AlN と NH_4Cl の混合物であるものと判断される．NH_4Cl は反応 (2.8) で生成する気相反応の副生成物である．NH_4Cl の昇華温度は 340°C[16] なので 500°C での加熱で除去され，非晶質 AlN が 1400°C での加熱中に結晶化したものと考えられる．

図 2–14に 500°C(a) およびさらに 1400°C(b) で加熱した粉末の FTIR スペクトルを示す．比較のために，高温領域に沈積した結晶質の AlN 粉末のスペクトル (c) も示す．AlN の赤外吸収はその格子振動に起因する．単結晶あるいは配向した薄膜を用いた測定では 610～665cm^{-1}および 737～910cm^{-1}に吸収スペクトルが観察される [17]–[21]．これらはそれぞれ TO モード，LO モードに帰属するものである．粉末試料ではこれらの吸収が重なってひとつの吸収として観察される [22]．

図 2–14の結果から，どの試料も AlN であると同定される．また，このこと

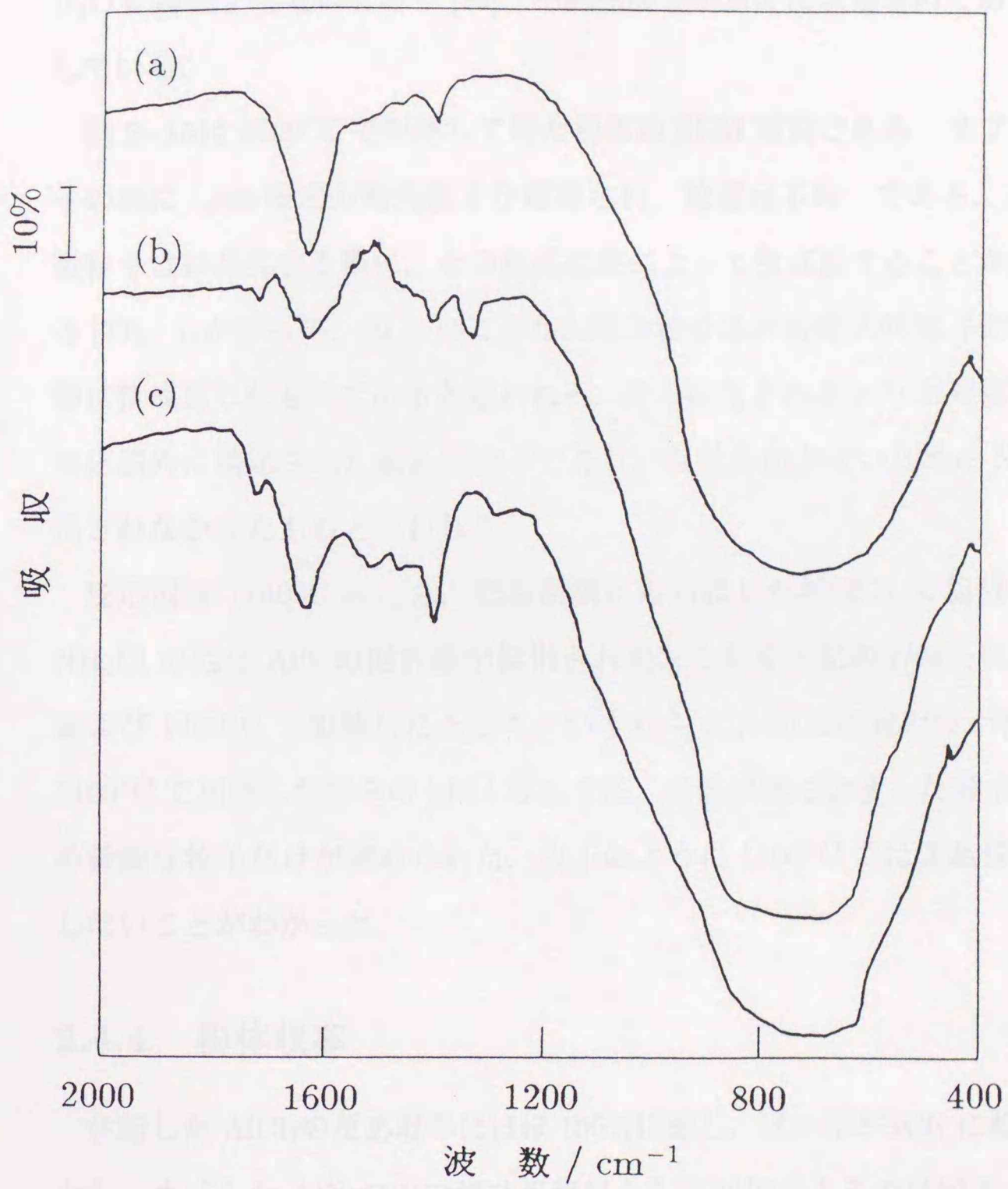


図 2–14　AlN 粉末の FTIR スペクトル.

試料調製は KBr 錠剤法，測光はダブルビーム方式による.

(a) 非晶質 AlN 粉末，(b) (a) を結晶化させて得た結晶質 AlN 粉末，

(c) 図 2–7(b) に示した結晶質 AlN 粉末.

からも非晶質粉末は AlN であることが確認される．1300〜1750cm^{-1}の吸収は H_2O に起因するものであり [22]，不純物酸素が水分によるものであることを示している．

図 2–15は 1400°C で加熱して得た粉末の SEM 写真である．サブミクロン粒子の他に 1μm 程度の粗大粒子が観察され，粒径は不均一である．非晶質 AlN 微粒子は結晶化する際に，その結晶化熱によって粒成長することが知られている [23]．したがって，図 2–15に示した粗大粒子は非晶質 AlN 粒子が結晶化する際に粒成長したものであると思われる．そこに含まれる 0.2μm 程度の微粒子は反応器外に輸送された結晶質粒子であり，相対量が少ないために XRD では検出されなかったものと思われる．

反応温度 1100°C のとき，低温領域から回収した粉末の X 線回折図からは NH_4Cl の他に AlN の回折線が検出された．これを上記の方法と同様に 500°C および 1400°C で加熱したところ，いずれも AlN の回折線だけが検出された．1400°C で加熱した粉末の SEM 写真では，高温領域に沈積した粉末と同じ形態の微細な粒子だけが認められた．以上のように 1100°C では非晶質粉末は生成しないことがわかった．

2.4.4　粉体収率

供給した $AlCl_3$の反応収率はほぼ 100%に達し，ほとんど AlN に転化した．しかし，生成した AlN の中で焼結用原料として利用できるのは図 2–7(b) に示したような粒径の揃った微粒子から成る粉末だけである．ここで，このような微細な AlN 粉末が得られる収率を粉体収率とする．その他のバルク状結晶，放射状に成長した粒子を含む粉末，および非晶質粒子を含む粉末は，結晶性がよいこと，粒径が大きいこと，粒径分布が広いことなどのために，焼結用粉末には適さないと推測されるので，これ以降は議論の対象から除外する．

粉体収率は反応温度 870°C ではおよそ 25%となった．1100°C では高温領域から回収した粉末だけだとわずかに 8%程度であるが，低温領域から回収し，脱 NH_4Cl 処理したものも含めるとおよそ 80%に達した．損失分 20%のほとんど

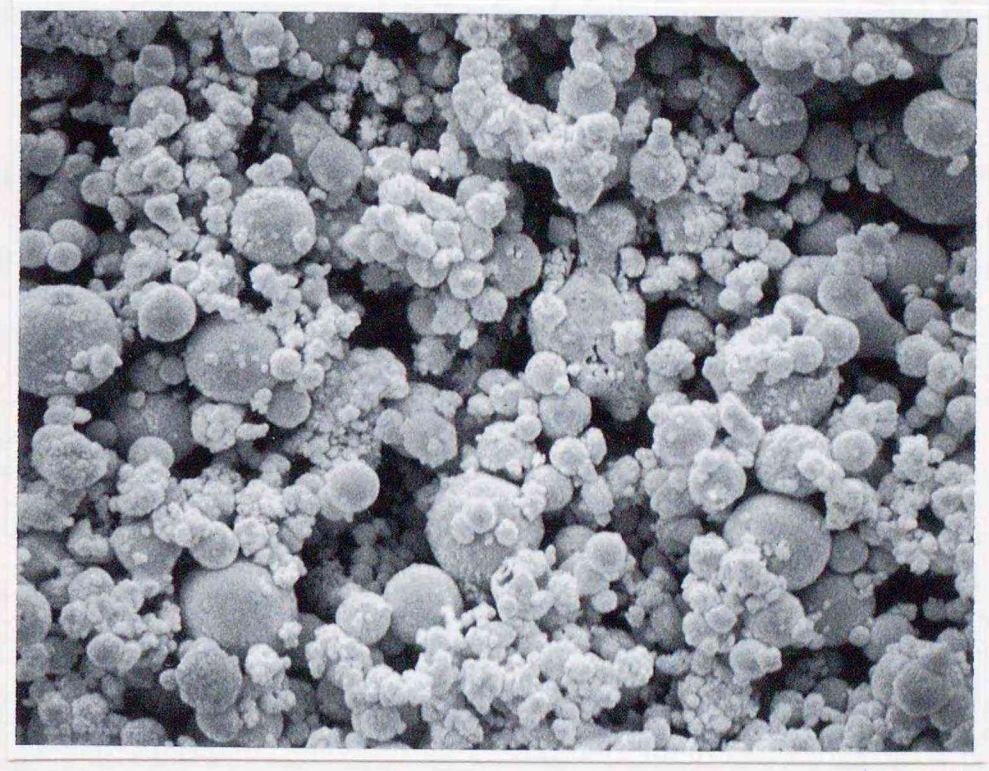


図 2–15　非晶質粉末を 1400°C で結晶化して得た AlN 粉末の SEM 写真.

は $AlCl_3$供給口に析出したバルク状結晶である.

2.4.5　生成粉末の沈積機構について

粉末の沈積は反応器壁に粒子が衝突することによって起こる．ひとたび沈積した粒子は通常，再飛散することはない [24]．したがって，粉末の沈積については，反応器壁に向かって粒子を移動させる駆動力だけを考えればよいことになる.

粒子の移動に作用する外力としては，重力，拡散力，および熱泳動力が挙げられる．これらの力による粒子の移動速度 v_g，v_D，v_Tはそれぞれ次のように表される [25, 26].

$$v_g = \frac{C_c\, g\,(\rho_p - \rho_f)\, d_p^2}{18\mu} \tag{2.9}$$

$$v_D = \sqrt{\frac{4C_c\, k\, T}{3\pi^2\, \mu\, d_p}} \tag{2.10}$$

$$v_T = -K_T\, \frac{\mu}{\rho_f\, T}\, \mathrm{grad}\ T \tag{2.11}$$

ここで，C_cは Cunningham の補正係数，ρ_pは粒子の密度，ρ_fは気体の密度，gは重力加速度，μは気体の粘度，kは Boltzmann 定数，Tは絶対温度，K_Tは Knudsen 数 $Kn = 2\lambda/d_p$で決まる係数，λは気体分子の平均自由工程である．$-\mathrm{grad}\ T$は負の温度勾配を表す.

$d_p = 0.18\mu$m の AlN 粒子について，粉末沈積の温度範囲域，すなわち 1100～400°C におけるこれらの移動速度を推算した．気体の物性値には N_2の値を代用した．その結果，重力による速度 v_gは $10^{-6}\mathrm{m\cdot s^{-1}}$のオーダー，拡散力による速度 v_Dは $10^{-5}\mathrm{m\cdot s^{-1}}$のオーダーであると概算された．ただし，$AlCl_3$供給口付近では気流が乱れるため，乱流拡散によって壁面への移動が増大することが考えられる．熱泳動力による速度 v_Tは温度勾配$-\mathrm{grad}\ T$に比例する力で，$-\mathrm{grad}\ T$が 20K 程度のとき $10^{-5}\mathrm{m\cdot s^{-1}}$のオーダーであると推算された.

以上に示した力の中では，拡散力と熱泳動力が重力よりもひと桁大きい．ところで，これらの中で制御可能なのは$-\mathrm{grad}\ T$だけであるから，熱泳動力だけが

制御できる外力である．そこで，熱泳動力による沈積の制御を目的として，反応器内温度と沈積の関係を検討する．

反応器は外熱式であるため最高温度部では反応器断面の中心よりも器壁付近の方が温度が高い．ただし，反応温度帯では $AlCl_3$ 供給口からの原料の流入によってガス流れが乱れることから，径方向の温度分布はほとんどないものと考えられる．これに対して，反応温度帯から下流側に離れた位置では流れるガスが熱を運ぶので逆に中心部の方が温度が高い．また，ガス流れは層流であるから径方向の熱移動は小さい．すなわち，長さ方向に負の温度勾配がある位置では径方向にも負の温度勾配があると考えられる．v_T，$-\mathrm{grad}\ T$ ともに径方向のベクトルであるから，本来は反応器内部の径方向の温度勾配を設定するべきであるが，それを直接制御することは困難であるので，長さ方向に温度勾配を設定することにした．

そのために第 2 炉を設置した反応装置を用いて気相反応を実施した．反応温度は 1100°C に固定し，第 2 炉中心位置の温度を 500，700，900°C と変えて，反応器内温度を**図 2–16**の曲線で示すように設定した．すなわち，第 2 炉中心位置の温度が 500°C の場合にはどの位置でも温度勾配は負であり，700°C の場合には温度勾配が零である領域が存在し，900°C の場合には温度勾配が正である領域が存在した．粉末が沈積した領域は影を付けて示した．

図からわかるように，生成粉末は温度勾配が負の領域だけに沈積し，正および零の領域には何も沈積しなかった．第 2 炉温度が 500°C の場合は粉末が連続して沈積し，沈積量が最も多かった．これらのことから，生成粉末の沈積に熱泳動力が関与しており，反応器内の温度勾配を設定することによって沈積を制御できることが確認された．

以上のことから，生成した AlN 粉末の効率的な回収について次のように考えることができる．熱処理を必要としない AlN 粉末を多く得ようとするときには，反応器を長くして滞留時間を長くし，温度勾配が負である領域を長く設定するようにする．NH_4Cl 除去のための熱処理を行うなら，逆に反応器を短くし，生成物を全量，トラップまで輸送するようにする．後者の方が生成物の回収が容

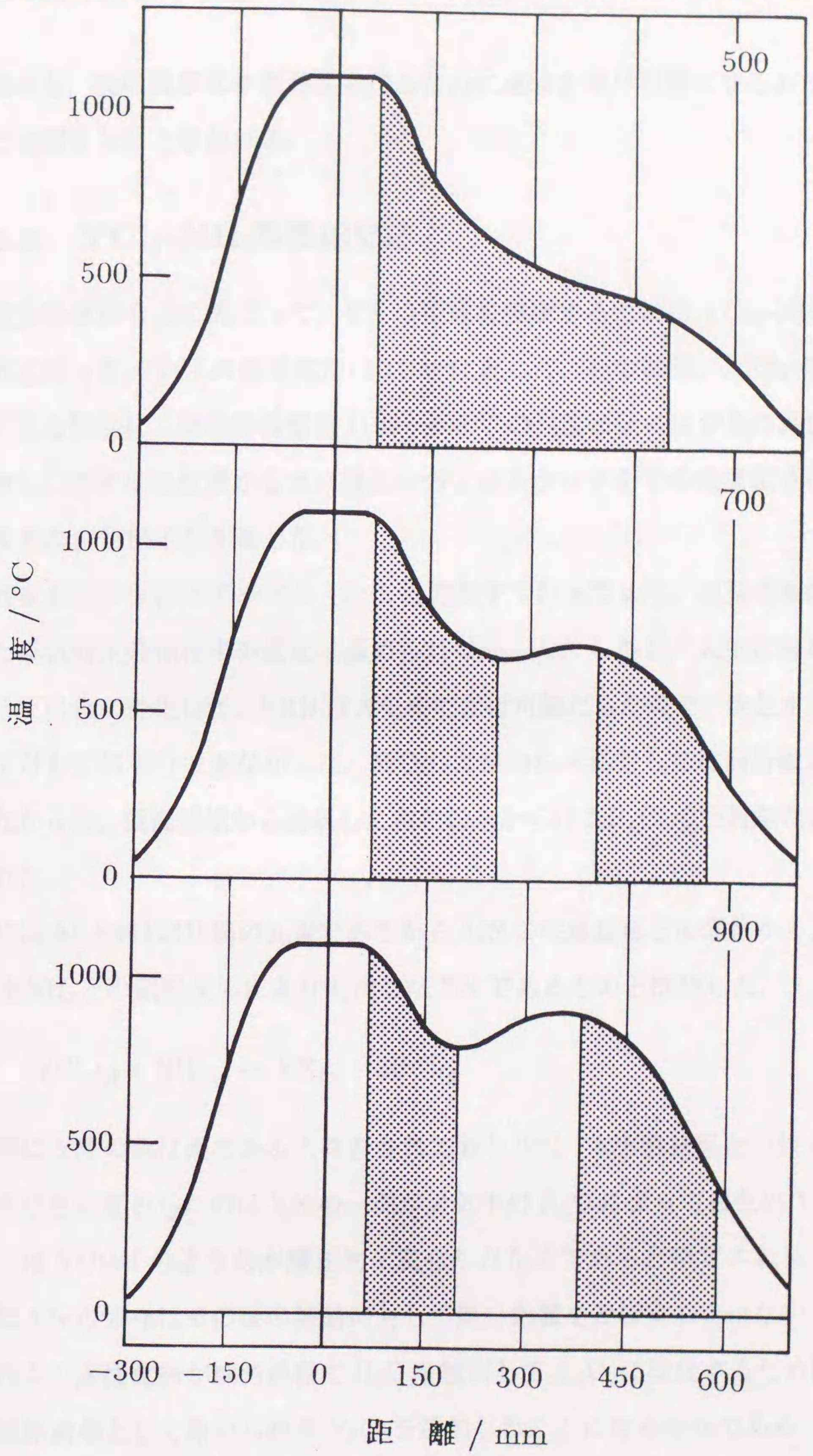


図 2–16　第 2 炉を用いた場合の反応器内温度分布（曲線）と粉末が沈積する範囲（影付きの領域）.

横軸は $AlCl_3$ 供給口からのガス流れ方向への距離．反応温度，すなわち第 1 炉中心位置の温度は 1100°C．図中の数字は第 2 炉中心位置の温度/°C を示す.

易であり，反応器形式が流通式となるために連続合成が可能になるので，工業的には望ましいと思われる．

2.4.6　YCl_3–NH_3系気相反応

複合粉末の合成に先立って，YN の生成を確認するために YCl_3–NH_3系気相反応を行った．YCl_3の蒸発温度は 1100°C とした．その結果，$AlCl_3$–NH_3系気相反応と同様に，反応器内温度 1100～400°C の高温領域には少量の黒色粉末が沈積し，350°C の位置からガス排出口およびトラップまでの低温領域には比較的多量の白色粉末が沈積した．

回収および保存はアルゴン（Ar）雰囲気中で行っており，高温領域から回収した黒色粉末の保存中の変化は認められなかった．しかし，大気に触れると瞬時に灰白色に変化した．XRD は大気中でだけ可能だったので，変色する前の粉末に対しては実行できなかった．変色した後の粉末に対しては回折線が検出されなかった．低温領域から回収した白色粉末からは NH_4Cl の回折線だけが検出された．

Y は Al と同じ III 属の元素であるから AlN の生成反応との類推から，黒色粉末は NH_3との気相反応により生成した YN であるものと推測した．

$$YCl_{3(g)} + NH_{3(g)} \rightarrow YN_{(s)} + 3HCl_{(g)} \tag{2.12}$$

実際に YN の色は黒であると報告されており [27]，本実験結果と一致する．

灰白色に変色したのは YN の一部が大気中の H_2O によって白色の $Y(OH)_3$あるいは YOOH のような水酸化物に変化したためであると推定される．このような YN の変化はその後の焼結に対して悪い影響を及ぼすことはない．それはこれらの水酸化物が焼結過程で H_2O を放出して Y_2O_3に転化するために，一般に焼結助剤として用いられる Y_2O_3を添加したことになるからである．

低温領域に沈積した白色の粉末を NH_3–N_2気流中で 500°C，2h 加熱したところ，灰白色の粉末が得られた．そのX線回折図からは強度の小さい数本の未知回折線とともに YN の回折線が検出された．この結果は低温領域に沈積した白

色粉末が NH_4Cl と YN の混合物であったことを示している．ただし，加熱処理後の色が灰白色であることから，YN の一部は水酸化物あるいは酸化物に転化しているものと考えられる．

2.4.7　$AlCl_3$–YCl_3–NH_3系気相反応

生成した複合粉末は，単成分系と同様に反応温度帯終端から反応器内温度 400°C までの高温領域と 350°C 以下の低温領域に分かれて沈積した．反応温度帯には何も沈積しなかった．XRD の結果，高温領域に沈積した粉末に対しては AlN だけが，低温領域から下流に沈積した粉末からは NH_4Cl だけが検出され，どの位置でも YN の回折線は検出されなかった．高温領域に沈積した粉末の色はやや灰色を帯びた白色であった．AlN は純白色であるので，この粉末は YN が少量含まれる複合粉末であるものと考えられた．ICP 発光分析法により，どの反応条件で得た粉末においても Y と Al が検出され，これらは複合粉末であることを確認した．

複合比は原料の供給速度を制御することにより容易に制御できた．**図 2–17** に $AlCl_3$供給速度 $3mmol \cdot min^{-1}$における YCl_3蒸発温度と Y/Al モル比との関係を示す．YCl_3蒸発温度 820°C では Y/Al モル比 0.0010，1100°C では 0.0057 となり，YCl_3蒸発温度を高くすると YN の割合が増加した．

次に，YCl_3蒸発温度を 1100°C に固定して，$AlCl_3$供給速度を変化させて複合粉末を合成した．その結果，**図 2–18**に示すように，$AlCl_3$供給速度を減少させると YN の割合が増加し，$AlCl_3$供給速度 $1mmol \cdot min^{-1}$で Y/Al モル比は 0.0235 となった．

YCl_3蒸発温度 1100°C，$AlCl_3$供給速度 $3mmol \cdot min^{-1}$の条件下で気相反応を行い，生成粉末を $AlCl_3$供給口から 100mm，150mm および 200mm の位置で回収して Y/Al モル比を測定したところ，複合比に有意差は認められなかった．

以上のように，本研究で行った実験条件下では，Y/Al モル比は 0.0010〜0.0235 の間で制御することができた．生成した YN が水酸化物に転化すると，焼結過程で Y_2O_3まで転化する．YN がすべて Y_2O_3に転化するものと仮定すると，上

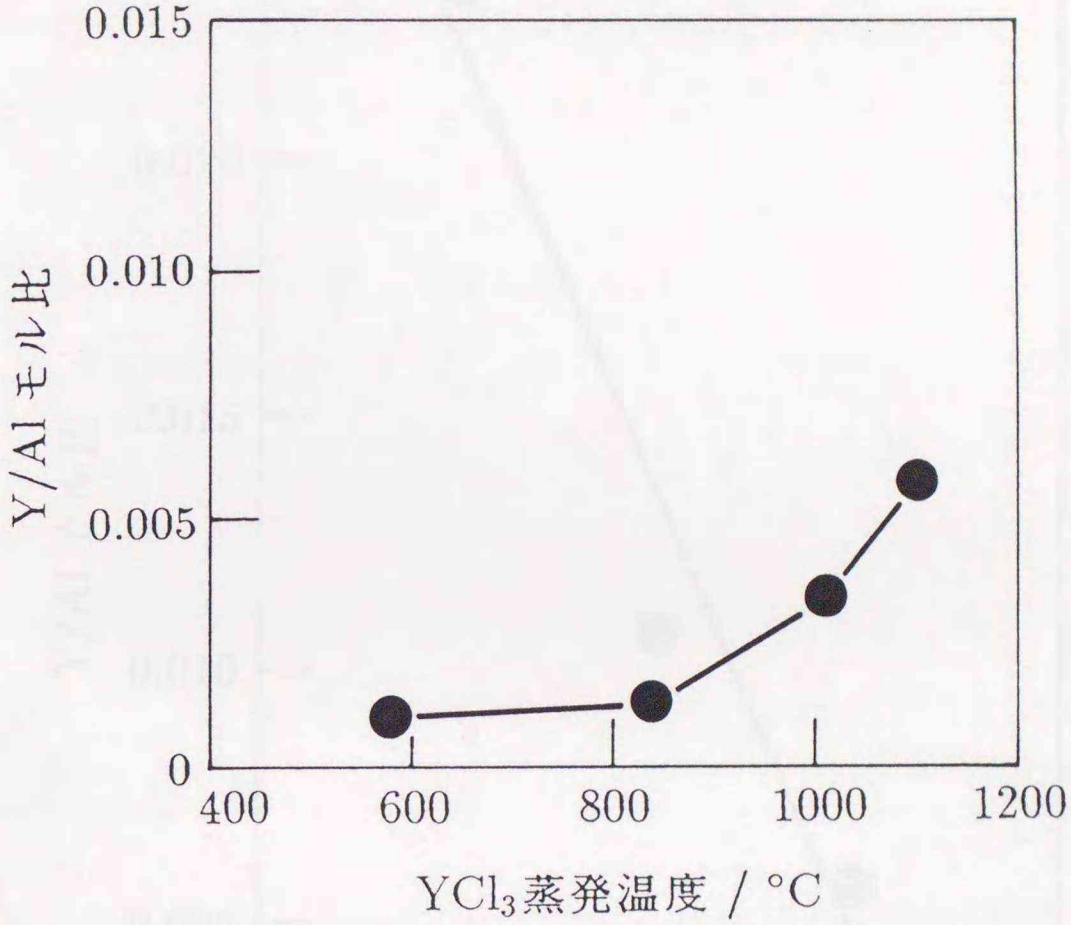


図 2–17　YCl_3蒸発温度と複合比との関係.

$AlCl_3$供給速度は $3mmol \cdot min^{-1}$.

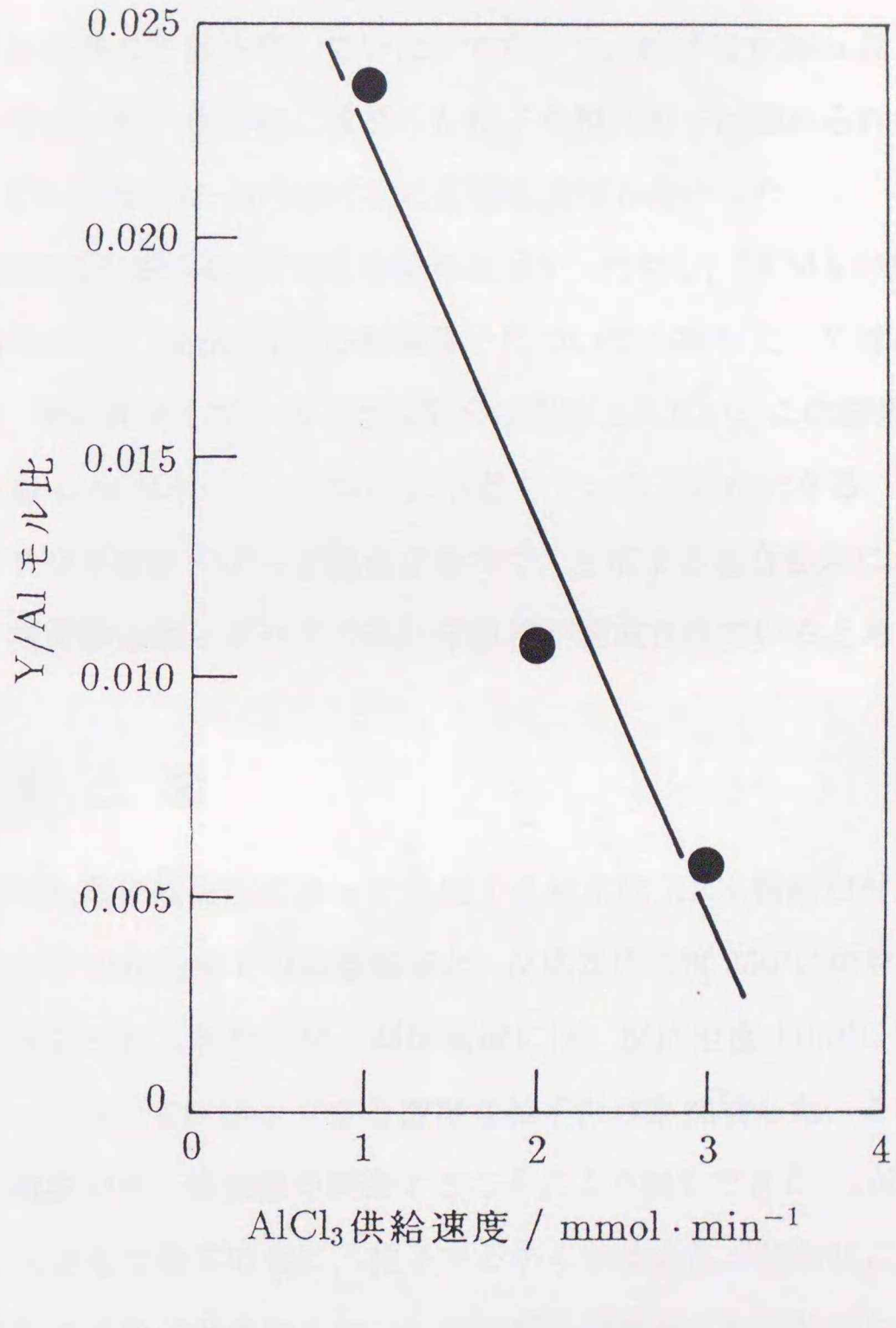


図 2–18　$AlCl_3$供給速度と複合比との関係.

YCl_3蒸発温度は 1100°C.

記の複合比は Y_2O_3 を 0.3〜6.1wt%添加したことに相当する．

YCl_3 蒸発温度 1100°C，$AlCl_3$ 供給速度 1mmol · min^{-1} の条件下で合成した複合粉末を SEM によって観察したところ，反応温度 1100°C で合成した単味の AlN 粉末と同様の形態を有していた．すなわち，粒径は 0.2μm 以下と微細であり，均一であった．放射状に成長した粒子や粗大粒子は認められなかった．すなわち，YN の複合は AlN の粒径に影響を及ぼさなかった．

図 2–19にこの粉末の EPMA の結果を示す．ただし，EPMA の分解能は 1μm 程度であるので，10μm 以上の凝集粒子について分析した．Y は全体的に分布しており，特に集中しているような部分は観察されない．この結果から，YN は少なくとも 1μm のオーダーで均一に分散していることがわかる．供給した原料は気相中で分子のオーダーで混合するので，生成する複合粉末においても 1μm よりも一層微細なオーダーでの高い分散性が達成されていると考えられる．

2.5　ま と め

$AlCl_3$–NH_3 系気相反応によって生成する粉末は $AlCl_3$ 供給口付近から反応器内温度 400°C の位置までの高温領域と，反応器内温度 350°C の位置から下流側の低温領域に別れて沈積した．高温領域には，反応温度 1100°C ではメジアン径 0.18μm の均一な粒径を有する微細な粒子だけが沈積した．この微粒子の粒径は反応温度やガス総流量を制御することにより制御できた．1000°C 以下の反応温度では微細な粒子の他に，粒子中心から柱状結晶が放射状に成長したような形態を有する粒子が沈積した．これは反応温度帯にだけ沈積した．その粒径は 0.3〜1μm の範囲にわたり，不均一であった．一方，低温領域には副生成物の NH_4Cl と共に反応温度 870°C では非晶質 AlN が，1100°C では結晶質 AlN 微粉末が沈積した．

$AlCl_3$–YCl_3–NH_3 系気相反応によって AlN 粉末の合成と同時に，焼結助剤になると期待される YN を複合することができた．YN の複合比は原料供給速度を制御することにより，容易に制御できた．EPMA により YN は複合粒子中で

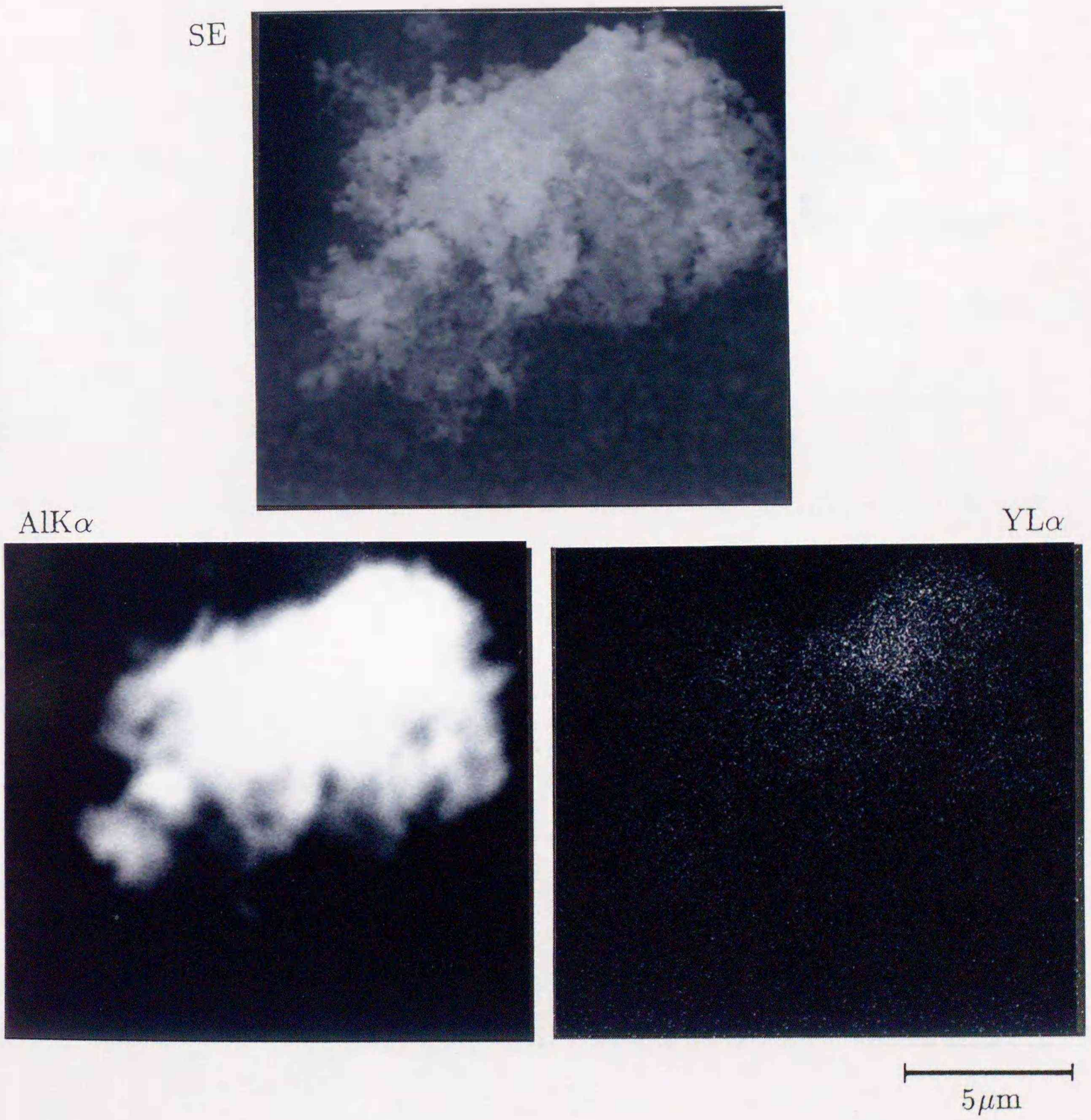


図 2–19　複合粉末の EPMA.

合成条件は反応温度 1100°C，YCl_3蒸発温度 1100°C，$AlCl_3$供給速度 1mmol · min^{-1}.
Y/Al モル比 = 0.0235.

均一に分散している様子が観察された.

参考文献

[1] D. R. Stull and H. Prophet: 「熱化学データ表」, 堀越研究所 (1975) p.38.

[2] 早川謙二, 岩間三郎: "電子ビーム加熱を用いた反応性ガス蒸発法による TiN, ZrN, HfN および AlN 超微粒子," 真空, **25**, 320–322 (1982).

[3] G. Heymer and H. Harnish: "Nitrides of Aluminum, Boron, Silicon and Zirconium," *Ger. Pat.*, 1 193 485 (1965).

[4] 加曾利光男, 安斉和夫, 篠崎和夫, 柘植章彦: "窒化アルミニウム焼結体," 公開特許公報 (A), 昭 61–183174 (1986).

[5] 「化学便覧 基礎編 改訂 3 版」, 日本化学会編, 丸善 (1984) p.I-202.

[6] *Comprehensive Inorganic Chemistry*, edited by J. C. Bailar, H. J. Emeleus, R. Nyholm and A. F. Trotman-Dickenson, Pergamon Press, Oxford (1972) p.345.

[7] D. R. Stull and H. Prophet: 「熱化学データ表」, 堀越研究所 (1975) pp.57, 90, 515, 518, 850.

[8] 加藤昭夫: "$TiCl_4$–NH_3–H_2–N_2系気相反応による窒化チタン微粉体の合成," 窯業協会誌, **83**, 453–459 (1975).

[9] 陶山容子, 大村勝郎, 加藤昭夫: "気相反応によるルチル型酸化チタン粉体の生成," 日本化学会誌, **1976**, 584-590 (1976).

[10] 金井貴詩, 小宮山宏, 井上博愛: "TiO_2微粒子の気相合成—粒子生成機構と反応速度論—," 化学工学論文集, **11**, 317–323 (1985).

[11] 奥谷喜久夫, 牛尾隆一, 向阪保雄, J. H. Seinfeld, R. C. Flagan: "層流エアロゾル反応器での CVD による微粒子生成の評価," 化学工学論文集, **16**, 526–534 (1990).

[12] 鹿島一浩, 杉山　洋: "CVD によるチタニア超微粒子の粒径制御," 化学工学論文集, **16**, 551–556 (1990).

[13] W. M. Yim, E. L. Stofko, P. J. Zanzucci, J. I. Pankove, M. Ettenberg and S. L. Gilbert: "Epitaxially Grown AlN and Its Optical Band Gap," *J. Appl. Phys.*, **44**, 292–295 (1973).

[14] 槌田 潔, 竹下幸俊, 山根 昭, 加藤昭夫: "Al(i-Bu)$_3$–NH_3系気相反応による AlN 微粉体の合成," 窯業協会誌, **95**, 1198–1201 (1987).

[15] 加藤昭夫: "気相反応法によるセラミックス超微粉体の合成と特性制御," 粉体工学会誌, **18**, 36–46 (1981).

[16] 「化学便覧 基礎編 改訂 3 版」, 日本化学会編, 丸善 (1984) p.I-158.

[17] J. Pastrňák and B. Hejda: "Infrared Absorption Measurements of Surface Modes and Finite Size Effects in Prism-Like Crystals of AlN," *Phys. Lett.*, **29A**, 314–315 (1969).

[18] C. Carlone, K. M. Lakin and H. R. Shanks: "Optical Phonons of Aluminum Nitride," *J. Appl. Phys.*, **55**, 4010–4014 (1984).

[19] X. Li and T. L. Tansley: "Laser-Induced Chemical Vapor Deposition of AlN Films," *ibid.*, **68**, 5369–5371 (1990).

[20] U. Mazur and A. C. Cleary: "Infrared and Tunneling Spectroscopy Study of AlN Films Prepared by Ion-Beam Deposition," *J. Phys. Chem.*, **94**, 189–194 (1990).

[21] M. F. MacMillan, R. P. Devaty and W. J. Choyke: "Infrared Reflectance of Thin Aluminum Nitride Films on Various Substrates," *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 750–752 (1993).

[22] R. A. Nyquist and R. O. Kagel: in *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Academic Press, Inc., London (1971) pp.114–115.

[23] 山崎正人, 田中将夫, 脇村和生: "有機アルミニウムを用いた気相合成法による高純度窒化アルミニウム粉末," 化学工学会第 57 回年会, 化学工学会, (1992) K121. (口頭発表での質問に対する回答)

[24] 「化学総説 No.48 超微粒子—科学と応用」, 日本化学会編, 学会出版センター (1985) p.126.

[25] 「超微粒子ハンドブック」, フジ・テクノシステム (1990) pp.373–383.

[26] B.V.Derjaguin and Y.Yalamov:"Theory of Thermophoresis of Large Aerosol Particles," *J. Colloid Sci.*, **20**, 555–570 (1964).

[27] JCPDS 35–779.

第 3 章

回分式浮上窒化法による AlN 微粉末の合成

3.1 はじめに

第 2章では気相反応法によって AlN 微粉末が合成されることを示した．得られた AlN 粉末は良好な焼結性が期待される粒径を有していたが，比較的多量の不純物酸素が含まれていた．高い熱伝導率を持つ AlN セラミックスを作製するためには，不純物酸素量が市販の AlN 粉末と同程度に少ないことが望ましい．そこで本章では，もうひとつの AlN 粉末製造法である直接窒化法について検討した．

直接窒化法によって AlN 微粉末を合成するためには，原料 Al の溶融に伴う凝集を抑制しなければならない．そのための工夫として，あらかじめ合成してある AlN 粉末で原料 Al 粉末を希釈し，この混合粉末を窒化する方法がしばしば採用されてきた．配合した AlN が Al 融液と濡れないこと（表 1–2），および AlN によって Al 融液が隔離されることのために凝集が抑制される．ただし，いわゆる固定層での窒化反応では，Al の AlN への転化率は 1200°C の反応温度でも 75%に留まり，収率を高めることはできなかった [1].

松尾らは，Al の直接窒化反応に流動層を利用することを考案した [1]．これは 20wt%Al/AlN 混合粉末の窒化反応を流動層内で行い，流動化ガスで粒子を支持するとともに，反応熱を流動化ガスに分散させて Al 融液の凝集を防ぐ手法である．その結果，生成物の凝集をわずかな架橋程度まで低減でき，1200°C での転化率を 100%にすることができた．しかし，この方法では原料粒径の調整が必要であること，混合工程が必要であること，および Al 粉末の割合を大きくで

きないことなどが解決されなかった．Al 粉末だけを原料として用いることができれば，原料の調製は容易であり，高い歩留りで AlN 粉末を合成できるものと期待される．

流動層の一般的な構造を図 **3–1**に示す．粒子濃度の大きい部分が濃厚相，その上の粒子濃度の小さい部分が希薄相である．流動層を形成する粒子を層粒子という．反応装置として流動層を利用するとき，気－固接触の頻度を増すために反応場を濃厚相内部に限定するのが通常の考え方である．さらに，濃厚相から希薄相への層粒子の飛出しは極力防止しようと工夫する．しかし，濃厚相では粒子間の衝突が激しく起こるので，層粒子が Al だけであると凝集は避けられない．一方，希薄相では衝突は少なく，Al 融液は N_2ガスで隔離される．したがって，希薄相を反応場とすれば，Al 融液の凝集は抑制できるものと期待される．

以上の理由から，本研究の直接窒化法では希薄相での窒化反応を利用することにする．ここで，希薄相を反応場として利用するために，濃厚相から積極的に層粒子を飛出させる装置形式を浮上式流動層と命名する．また，浮上式流動層を用いる直接窒化法を浮上窒化法と呼ぶことにする．

本章は，浮上式流動層の特性評価，および浮上窒化法による AlN 粉末の合成を目的とする．反応装置としては回分式反応装置を用い，N_2気流中を浮上する Al 粒子の運動と反応を検討した．生成物については転化率，粒子の形態，粒径などを評価し，それらの結果から窒化反応機構を推定した．

3.2　実　　験

3.2.1　原　　料

原料の Al 粉末は昭和アルミニウム製のアトマイズ粉末を用いた．その特性を**表 3–1**に，SEM 写真を**図 3–2**に示す．各粒子は非球状の不規則な形をしており，広い粒径分布が認められる．Al 粉末は合成に用いる前に，N_2中，約 100°C で十分に乾燥した．N_2は純度 99.999%（テイサン製）のものを用いた．

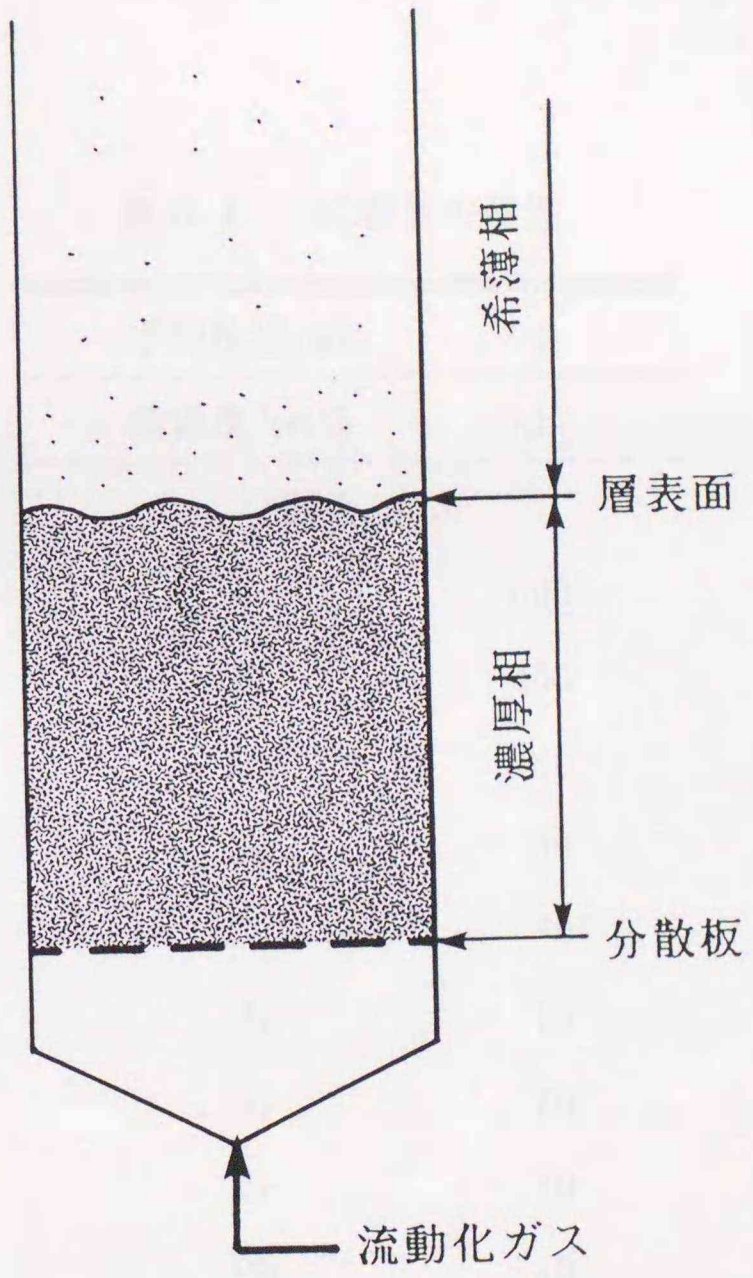


図 3–1　流動層の一般的な構造.

表 3–1　Al粉末の特性.

平均粒径/μm	7.4
酸素量/wt%	0.17
金属量/ppm	
Fe	600
Si	400
Cu	40
Zn	30
Ga	30
Mn	10
Ti	10
Zr	10
Pb	10

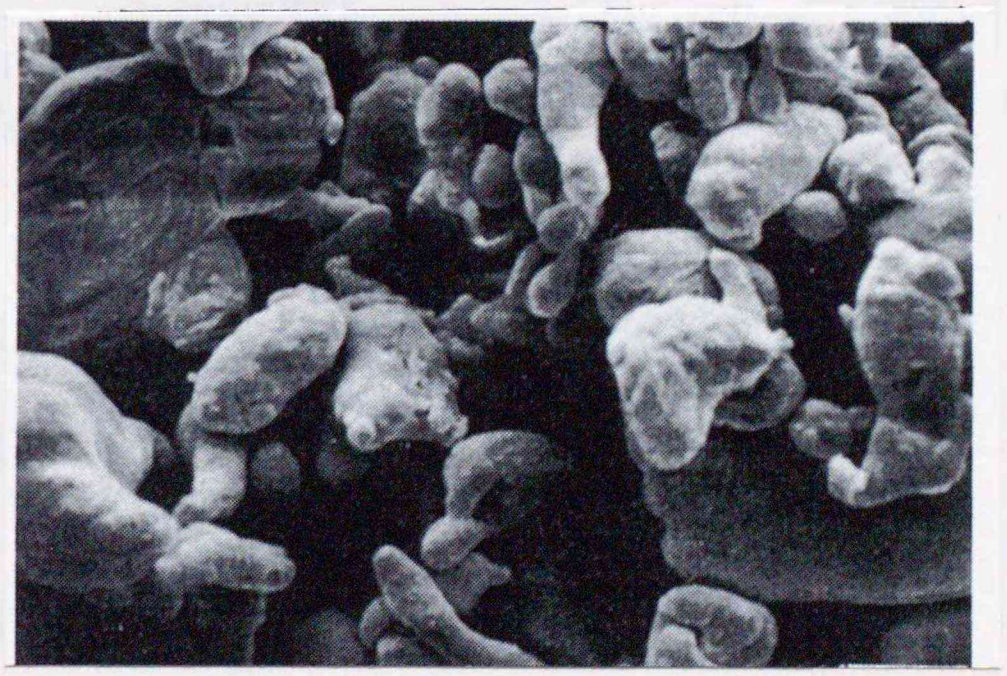


図 3–2　Al 粉末の SEM 写真.

3.2.2　合　　成

図 3–3に回分式反応装置の概略を示す．反応器としては内径 28mm，長さ 1000mm の Al_2O_3管を用い，垂直に設置した．この装置は分散板を有する一般的な形式の流動層反応装置である．分散板には粒径 50μm の SiC 多孔板を用いた．Al 粉末を約 13g 分散板上に充填し，N_2ガスをその下部から供給することによって反応器中に浮上させた．**図 3–4**に反応器内温度の分布を示す．縦軸は反応器内の各位置で測定した温度の最高温度に対する比を表す．最高温度は反応器中央部の長さ約 100mm の領域で一定となった．そこで，ここを反応帯と見なし，その温度を反応温度とした．反応温度は 1350～1550°C，N_2ガス流量は 300～3000$cm^3 \cdot min^{-1}$（室温基準）とした．これにより，反応温度での空塔速度は 4.4～50$cm \cdot s^{-1}$，N_2ガスの反応帯での平均滞留時間は 2.3～0.20s の範囲で変化した．

3.2.3　評　　価

得られた粉末の生成相は XRD により同定した．Al の AlN への転化率は Al(111) と AlN(100) の回折強度比とモル比の関係を表す検量線をあらかじめ作成し，粉砕した試料の回折強度比を検量線と比較することによって求めた．粒子の形態は SEM を用いて観察した．

3.3　反応器内における Al 粒子の運動について

Al 粒子は反応器内を浮上する間に，流動化ガスである N_2と反応して AlN に転化する．窒化反応が定常的に起こるためには Al 粒子が安定的に反応器を浮上することが必要である．この節では，浮上式流動層による Al 粒子の流動化と輸送を理解するために，反応器内の Al 粒子の運動について検討する．

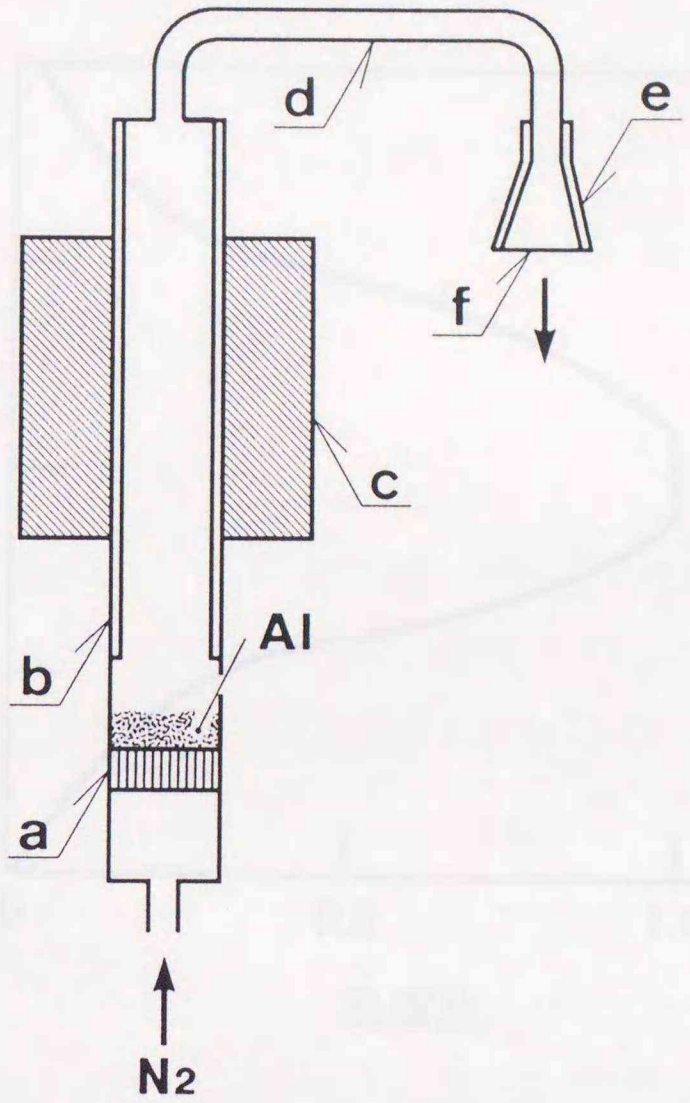


図 3–3　回分式反応装置の概略図.

a:分散板, b:反応器, c:電気炉, d:連結管, e:捕集器, f:濾紙.

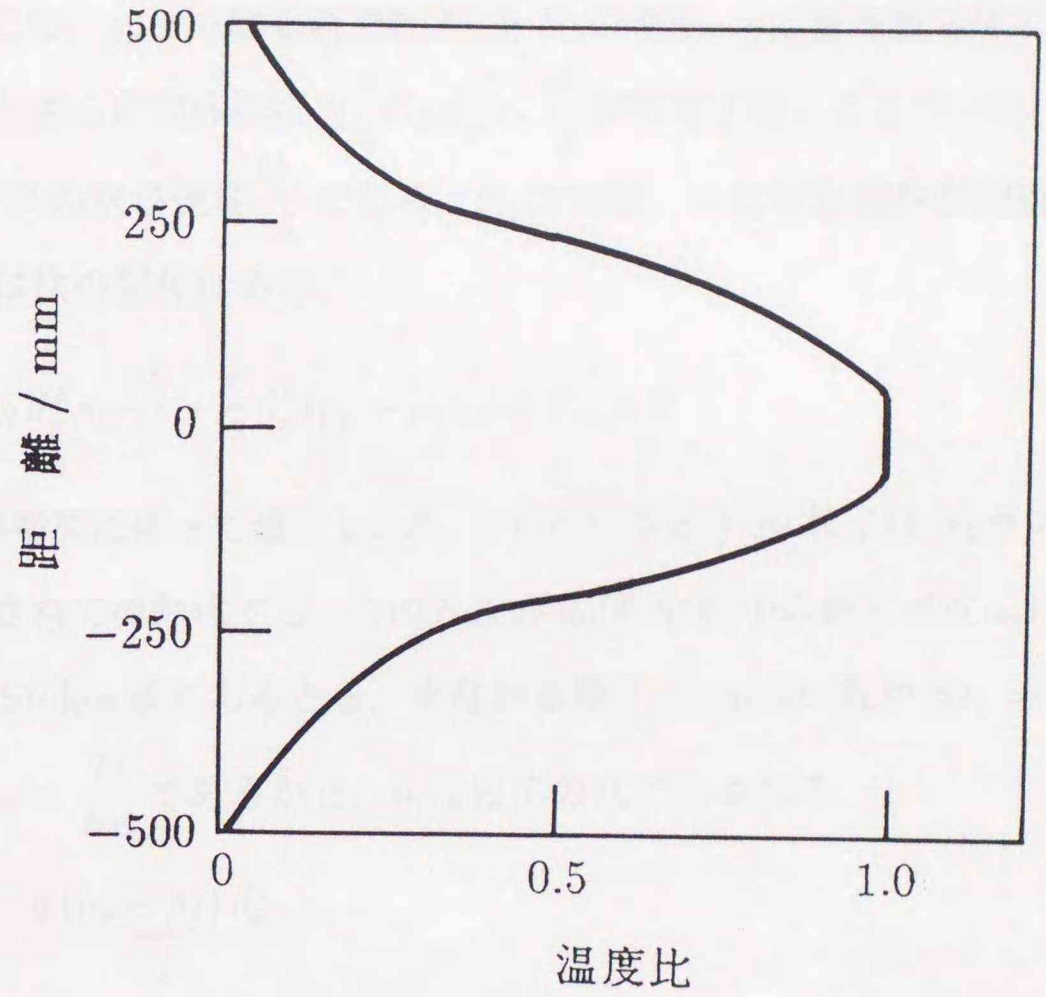


図 3–4　反応器内部の温度分布.

縦軸は電気炉中心からのガス流れ方向への距離. 横軸は反応器内の各位置で測定した温度（反応器内温度）/°C の最高温度（反応温度）/°C に対する比.

3.3.1　ガス流れ場における 1 個の Al 粒子の運動理論

まず，粒径 d_pの Al 粒子 1 個が分散板上に置かれている場合について考える．Al 粒子には重力$\frac{\pi}{6}d_p^3\,\rho_p\,g$，浮力$\frac{\pi}{6}d_p^3\,\rho_f\,g$，および分散板からの支持力 F_wが作用する．ここで，ρ_pとρ_fはそれぞれ Al と N_2の密度，gは重力加速度である．N_2ガスを流すとさらに流体抵抗力$\frac{\pi}{4}C_R\,d_p^2\,\rho_f\,\frac{u_0^2}{2}$が作用する．ここで，$C_R$は抵抗係数，$u_0$は N_2ガスの空塔速度$\frac{Q_f}{A}$である．Q_fは流量，Aは反応器内断面積である．これらの力は次の関係にある．

$$\frac{\pi}{4}C_R\,d_p^2\,\rho_f\,\frac{u_0^2}{2}-\frac{\pi}{6}d_p^3\,(\rho_p-\rho_f)\,g+F_w=0 \tag{3.1}$$

F_wは u_0の増加に伴って減少し，$F_w=0$ となるとき Al 粒子は N_2ガスによって完全に支持されて流動化する．このときの u_0は Al 粒子の終末速度 u_tに等しい．ガス流れが Stokes 域にあるとき，すなわち粒子 Reynolds 数が $Re_t=\frac{d_p\,u_t\,\rho_f}{\mu}<2$ のとき $C_R=\frac{24}{Re_t}$であるから，u_tは以下の式で表される．

$$u_t=\frac{g\,(\rho_p-\rho_f)\,d_p^2}{18\mu} \tag{3.2}$$

ここで，μは N_2の粘度である．u_0が u_tを超えるとき Al 粒子は N_2ガスに同伴され，速度 u_pで浮上することになる．このとき，流体抵抗力は

$$\frac{\pi}{4}C_R\,d_p^2\,\rho_f\,\frac{(u_0-u_p)^2}{2}$$

で表され，上と同様に解くと，

$$u_p=u_0-u_t \tag{3.3}$$

となる．以上の式から $d_p=7.4\mu$m の Al 粒子については，25°C において $u_t=0.5\mathrm{cm\cdot s^{-1}}$と求められる．この終末速度を用いることによって Re_t=0.02 と求められ，$Re_t<2$ であることから Stokes 域であることが確かめられる．25°C では $Q_f=300\mathrm{cm^3\cdot min^{-1}}$のとき $u_0=0.8\mathrm{cm\cdot s^{-1}}$であるから，この粒子は $u_p=0.3\mathrm{cm\cdot s^{-1}}$の速度で浮上することが理論的に推定される．

3.3.2　ガス流れ場における Al 粒子群の運動理論

次に，分散板上に Al 粉末を充填した場合を考える．単一粒子の場合と同様に，$u_0 > u_t$となるとき濃厚相から希薄相へ粒子が飛出し，浮上する．**表 3–2**に 25°C における N_2ガス流量と空塔速度，およびこの空塔速度を終末速度とする Al 粒子の粒径，すなわち Stokes 径を示す．Stokes 径は浮上できる Al 粒子の最大径に相当する．たとえば，理論的には $Q_f = 300\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{min}^{-1}$では $d_p \leq 9.8\mu\mathrm{m}$ の Al 粒子が浮上できる．ただし，ガスを流した瞬間に分散板上に充填したこの粒径範囲の Al 粒子すべてが浮上することはなく，ある有限の流束（単位断面積当たりの質量流量）で浮上する．実際に，実験終了後も分散板上には Al 粉末が残っており，その中には $1\mu\mathrm{m}$ 以下の微細な粒子も含まれていた．これは粒子間で付着や衝突などの相互作用をするためである．

濃厚相からの飛出し流束は粒子とガスの物性およびガス流速の関数であるが，解析的に求めるのは困難である．ただし，濃厚相表面から離れるにつれて粒子濃度は減少し，輸送出口高さ（TDH）と呼ばれる高さから上方では飛出し流束はほぼ一定となることが知られている [2]．このことから浮上する Al 粉末の粒径と粒径分布は N_2ガス流量によって決まり，操作中には変化しないものと予測される．TDH は用いる装置と操作条件によって決まる．

TDH 以上に浮上した粒子はその後も式 (3.3) で表される速度 u_pで浮上する．この場合の終末速度 u_tの算出には単一粒子の場合と同様の取扱いが可能であり，浮上する粒子の反応帯での滞留時間は粒径に依存する．ただし，現実の Al 粉末には粒径分布があるので，滞留時間は個々の粒子によって異なることになる．TDH 以上ではガス流れは層流であるから，**図 3–5**に示すような反応器壁からの距離に依存するガス流速分布が存在する．この場合，中心から距離 rだけ離れた位置での流速 u_rは中心速度 u_cとの間に

$$u_r = u_c\{1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2\} \tag{3.4}$$

の関係がある．ここで，r_0は反応器の半径である．また，平均速度（空塔速度）u_0との間には

表 3–2　25°C における N_2ガス流量と空塔速度および Stokes 径.

流量/$cm^3 \cdot min^{-1}$	空塔速度/$cm \cdot s^{-1}$	Stokes 径/μm
300	0.81	9.8
600	1.6	14
1000	2.7	18
2000	5.4	25
3000	8.1	31

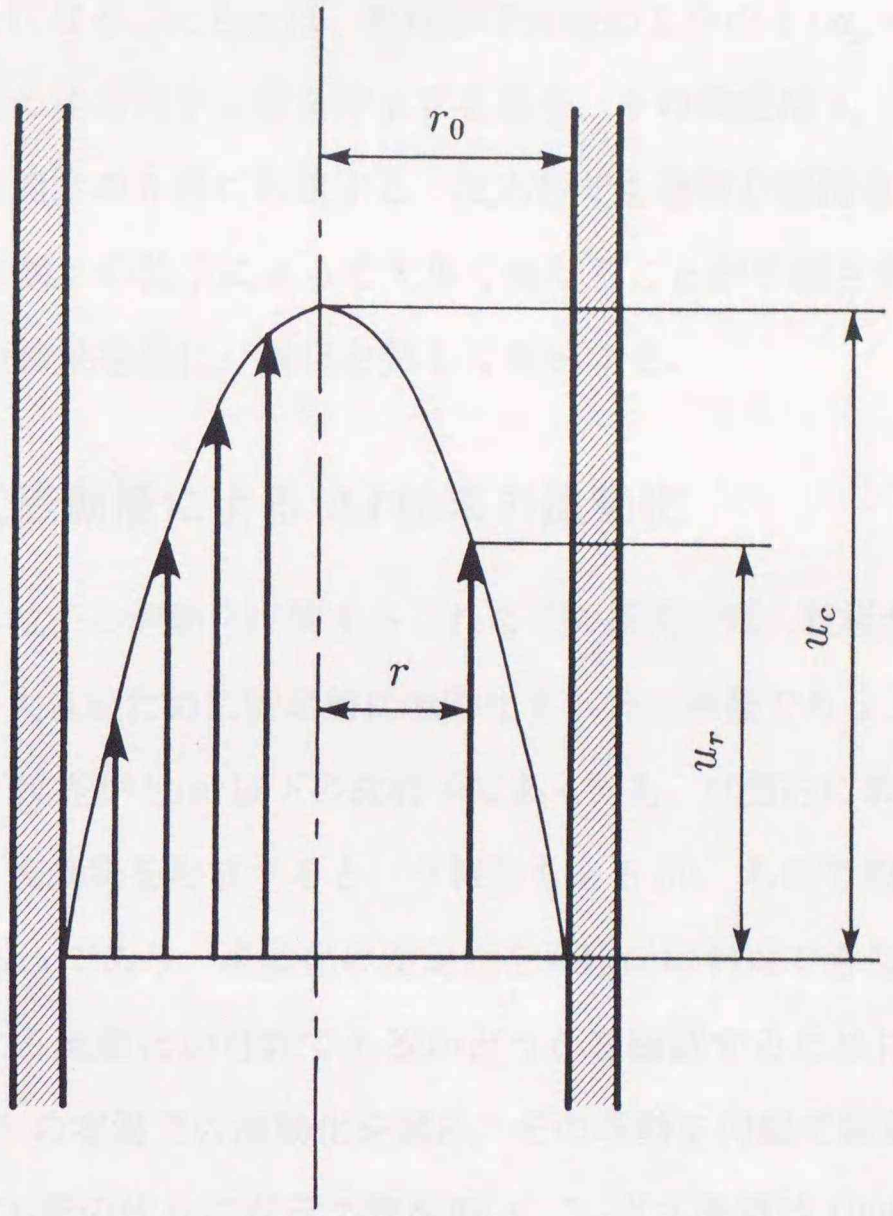


図 3–5　層流での流速分布.

r_0：反応器内半径，u_c：中心速度，u_r：中心から距離 rだけ離れた位置での流速.

$$u_0 = \frac{1}{2}u_c \tag{3.5}$$

の関係がある．したがって，浮上する粒子の速度にもまた広い範囲にわたる分布が存在することになる．たとえば，粒径が平均径の 2 分の 1（$d_p = 3.7\mu\mathrm{m}$）である粒子が反応器の径方向中心部を浮上する場合，その流速は $u_p = 1.5\mathrm{cm}\cdot\mathrm{s}^{-1}$ と求められ，平均速度の 5 倍にも達する．反応帯でも層流が維持されるならば，窒化反応の進行は個々の粒子によって大きく異なることが予測される．このことについては実験結果を基に，後ほど詳しく考察する．

3.3.3　浮上式流動層による Al 粉末の流動化

気体による固体粒子の流動化に関するこれまでの研究では，粒径が 20μm 以下の粒子は付着力が大きいために安定的に流動化するのは困難であると考えられてきた [3, 4]．一方，粒径が 1μm 以下の微粒子であっても，自発的に数 100μm 程度に凝集して安定な流動層を形成するという報告もある [5]．本章で用いた Al 粉末は平均粒径が 7.4μm であり，流動化の安定性を即座には判定できない．そこで，浮上式流動層による流動化が可能であるかどうかを確認するために，窒化反応に先立って Al 粉末の室温での流動化を試み，その挙動を肉眼で観察した．反応器としては，Al_2O_3管の代りにガラス管を用い，N_2ガス流量は $1000\mathrm{cm}^3\cdot\mathrm{min}^{-1}$ とした．

Al 粉末は分散板付近では激しい撹拌状態にあり，濃厚相が形成されていた．分散板の約 100mm 上方の位置から上流側では，Al 粒子は安定な層流を維持して浮上した．反応帯に相当する分散板から 450mm 上方の位置では粒子間の衝突はほとんど起こっていないようであり，反応帯が TDH よりも高い位置にあることがわかった．したがって，一定のガス流量の下では Al 粒子は反応帯に一定の速度で供給される．

このように，浮上式流動層によって Al 粒子を安定的に流動化できることが確認された．

3.4　結果と考察

3.4.1　転 化 率

生成した粉末は連結管を通って捕集器まで輸送された．諸特性は濾紙から回収した粉末に対して評価した．なお，反応器内壁には繊維状 AlN の生成も認められた．

図 3–6に転化率に及ぼす反応温度および空塔速度の影響を示す．転化率は空塔速度が小さいほど，および反応温度が高いほど大きくなる傾向が認められる．転化率 100%の AlN 粉末は反応温度が 1500°C 以上のときに得られた．この温度は従来の直接窒化法で採用されている温度 1200〜1500°C[6]–[8] より高いが，還元窒化法で採用されている 1600°C[9] よりも 100°C 低い．

生成粉末の色は転化率 100%では純白色，100%未満では灰白色ないし灰色を示し，転化率が低いほど灰色に近くなった．これは用いた原料の Al が灰色で，生成する AlN が白色であるためである．ただし，金属不純物を多く含む低純度の AlN 粉末は着色するといわれているので [10]，得られた純白色の AlN 粉末は高い純度を持つものと期待される．

3.4.2　形　　態

生成粒子の形態は転化率によってかなり異なっていた．

まず，各温度で合成した転化率 20%以下の粉末の SEM 写真を図 **3–7**に示す．原料の Al 粒子は図 3–2に示したように球状ではないが，生成粉末はいずれも球状粒子から構成されていた．転化率がほぼ 0 で窒化反応がほとんど進行しなかった条件でも，生成粒子はすべて球状であったことから，原料 Al がその融点 660°C[11] を超える反応器内部の温度域を通過する際に溶融し，表面張力によって球状化したものと考えることができる．

粒子の形態は表面の粗さ，穴の存在など，ひとつの試料の中でも粒子ごとに異なっている．これは，粒子によって窒化反応の進行の程度が異なるためである．このことにより，3.3.2節で推定した反応帯での滞留時間分布の存在が確認

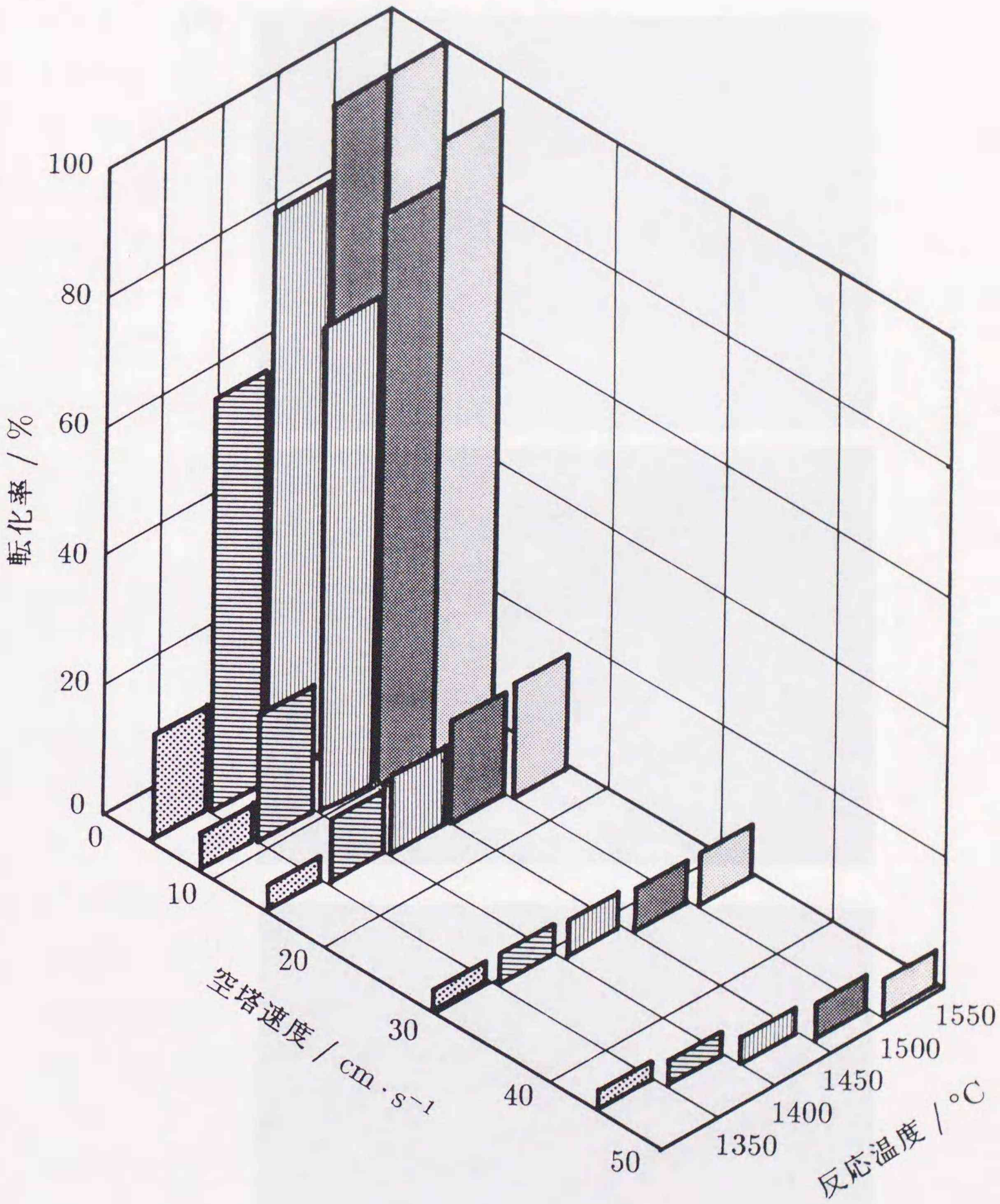


図 3–6　　転化率と空塔速度の関係.

空塔速度は反応温度での値.

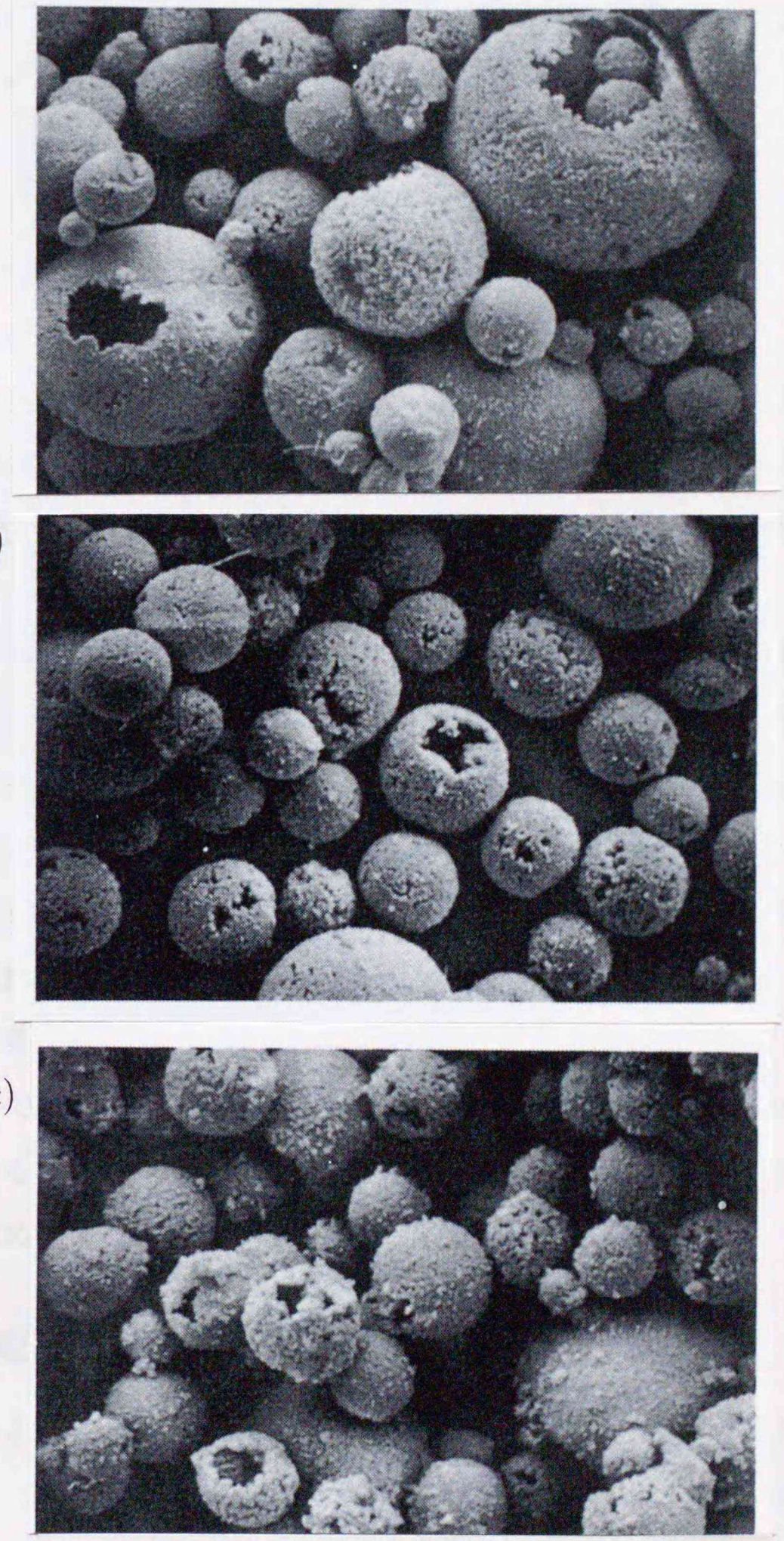


図 3–7　転化率が 20%以下の生成粉末の SEM 写真.

(a) 反応温度：1400°C，空塔速度：15cm · s^{-1},

(b) 反応温度：1450°C，空塔速度：16cm · s^{-1},

(c) 反応温度：1500°C，空塔速度：16cm · s^{-1}.

される．全体的には，反応温度が高くなるにつれて表面の粗い粒子が増加する傾向が認められる．

いくつかの粒子の表面には大きな穴が観察され，内部が空であるものと，径が小さい粒子を含むものとが認められる．この他に，内部に未反応 Al を含む崩壊前の粒子もあり，これらをまとめて「中空粒子」と呼ぶことにする．

中空粒子の生成は前述した松尾らの研究 [1] においても認められている．Al 融液の蒸気圧は温度の増大に伴って指数関数的に増大し，熱膨張係数は AlN のそれよりもひと桁大きい．そのため，AlN 層の内壁に対して熱応力が発生し，それが AlN 層の強度を超えるときに亀裂を発生させ，そこから Al 融液が粒子外に飛出して，中空粒子が生成する．

図 3–8は転化率 100%の AlN 粉末の SEM 写真である．図 3–7に示した粒子と比べると表面がより一層粗くなっている．これらの粒子は非常に脆く，指圧程度で簡単に崩壊した．**図 3–9**は図 3–8の粉末を乳鉢で約 1min 粉砕したもので，粒径は 0.1～0.2μm と微細でよく揃っていた．すなわち，図 3–8に示す粒子はこのような微粒子が緩やかに凝集したものであると判断される．図 3–7の各図においても表面の粗く見える部分はこのような微粒子で構成されている．

工業的に直接窒化法によって製造されている AlN 粉末は広い粒径分布をもつ 1μm 以上の粒子であるので，浮上窒化法により合成した AlN 粉末はそれらよりも焼結性に富むものであると期待される．転化率 100%の AlN 粉末中には中空粒子の存在は認められなかった．

3.4.3　中空粒子の固定層での再窒化反応

中空粒子を含んでいる転化率 75%の生成粉末を Al_2O_3ボート中に充填し，N_2 気流中，1200°C で 60min 加熱したところ，転化率 100%の AlN 粉末が得られた．その形態は図 3–8に示したものとほぼ同じであった．すなわち，0.2μm 程度の微粒子が緩やかに凝集した粒子が生成し，それらは容易に微粒子へと粉砕することができた．中空粒子あるいはそれが崩壊した破片状のものの存在は認められなかった．

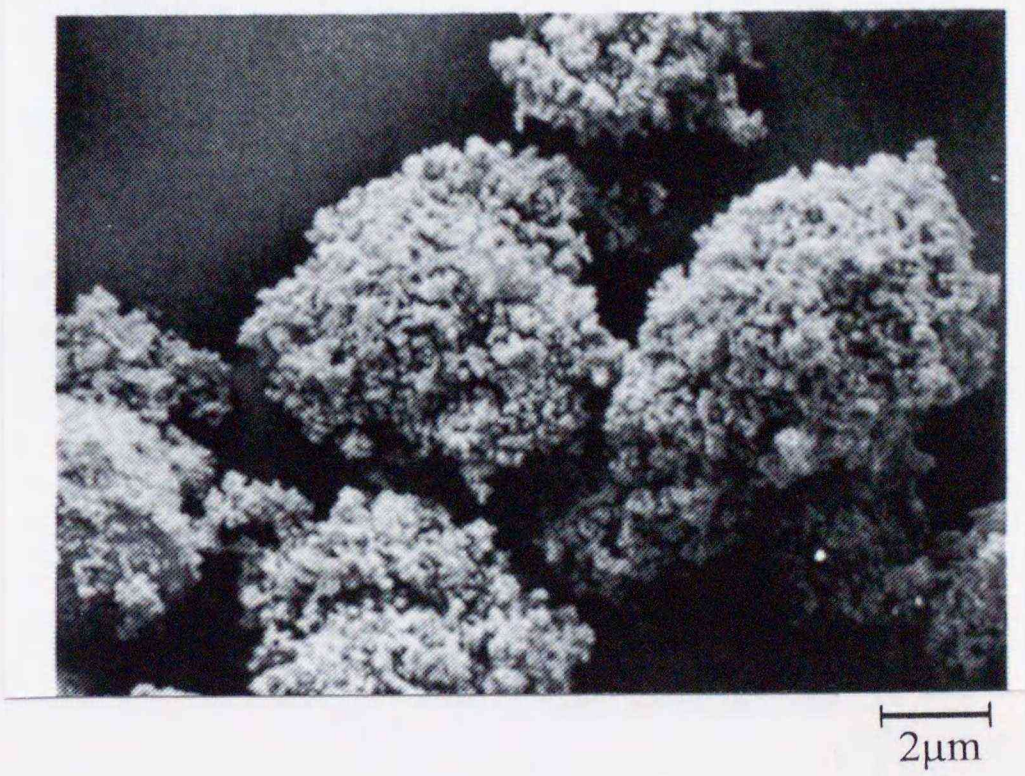


図 3–8　転化率 100%の AlN 粉末の SEM 写真.

反応温度は 1500°C，反応温度での空塔速度は 4.8cm · s^{-1}.

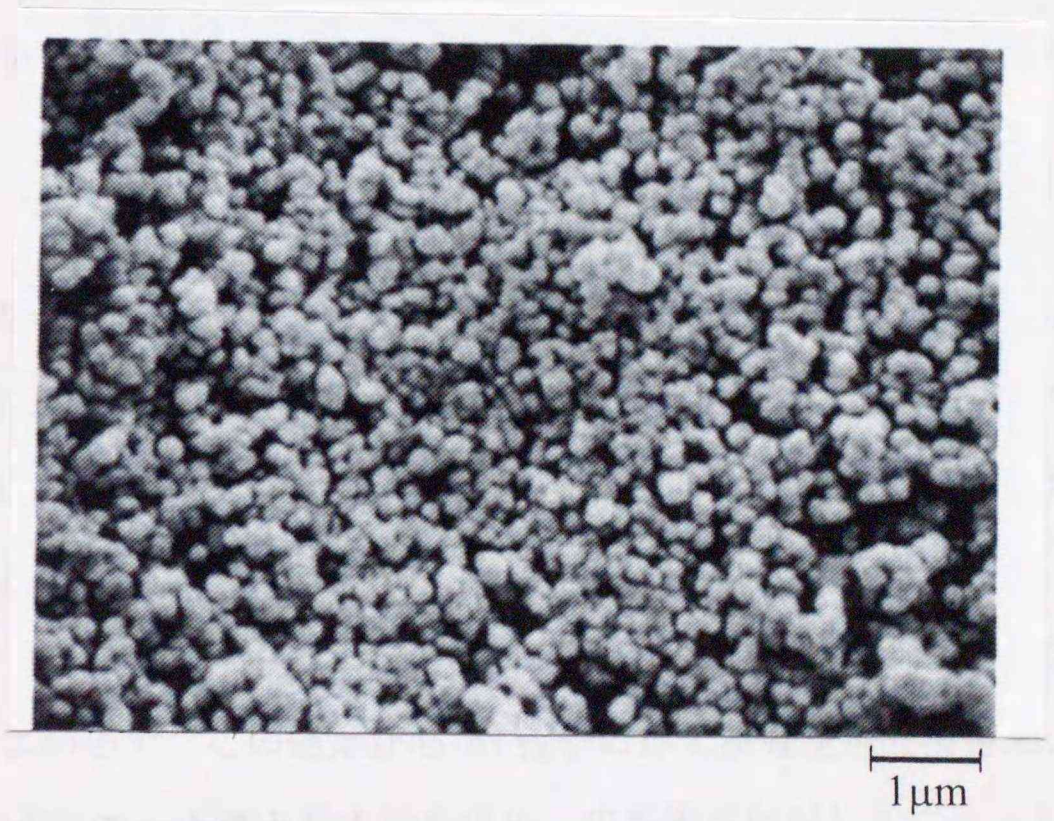


図 3–9　転化率 100%の AlN 粉末の SEM 写真.

図 3–8の粉末を乳鉢で 1min 間粉砕したもの.

この結果は，浮上窒化法によって生成する粒子の形態が転化率によって決まり，その経路には関係しないことを示している．すなわち，反応過程で中空粒子が生成したとしても，窒化反応が完結すれば最終的には 0.2μm 程度の微粒子が生成する．

また，この結果は 1500°C 以上の高温を実現できない設備であっても，浮上窒化法とその後の固定層反応を組み合わせることで，転化率 100%の AlN 粉末の合成が可能であることを示唆している．これは前半の浮上窒化法で生成する AlN が，後半の固定層反応では Al 液滴の希釈剤として作用するためである．

3.4.4　中空粒子の粒径分布

図 3–10に SEM 写真から求めた中空粒子の粒径分布を示す．空塔速度 4.6cm·s^{-1}ではモード径は 4μm であり，分布幅は 1μm 以下から約 7μm であった．空塔速度 46cm·s^{-1}ではモード径は 12μm，分布幅は 1μm 以下から約 18μm であった．このように空塔速度の増加に伴って中空粒子径は大きくなり，分布幅は広がった．中空粒子径は Al 粒子が溶融して球状化したときの液滴径にほぼ等しいと考えてよいので，この結果から Al 粒子の浮上挙動を推定できる．

図 3–10からモード径と最大径を求め，空塔速度に対してプロットしたものを**図 3–11**に示す。破線は Stokes 径を表す．中空粒子のモード径と最大径は Stokes 径と同じ傾きで変化している．このことから，浮上する Al 粉末の粒径および粒径分布が空塔速度に依存することが確認される．Stokes 径は浮上する粒子の理論的に推定される最大径に相当するが，現実に浮上した Al 粒子の最大径は Stokes 径よりも一定の割合で小さくなった．このことは Stokes 径よりもある程度小さい粒子，すなわちある程度大きい上昇速度を持つ粒子だけが TDH を超えて浮上できることを示している．Stokes 径に近い粒径の粒子はガス流速の微変動や濃厚相表面付近での乱流拡散による粒子間の衝突によって上向き速度を失い，濃厚相へ落下するものと考えられる．

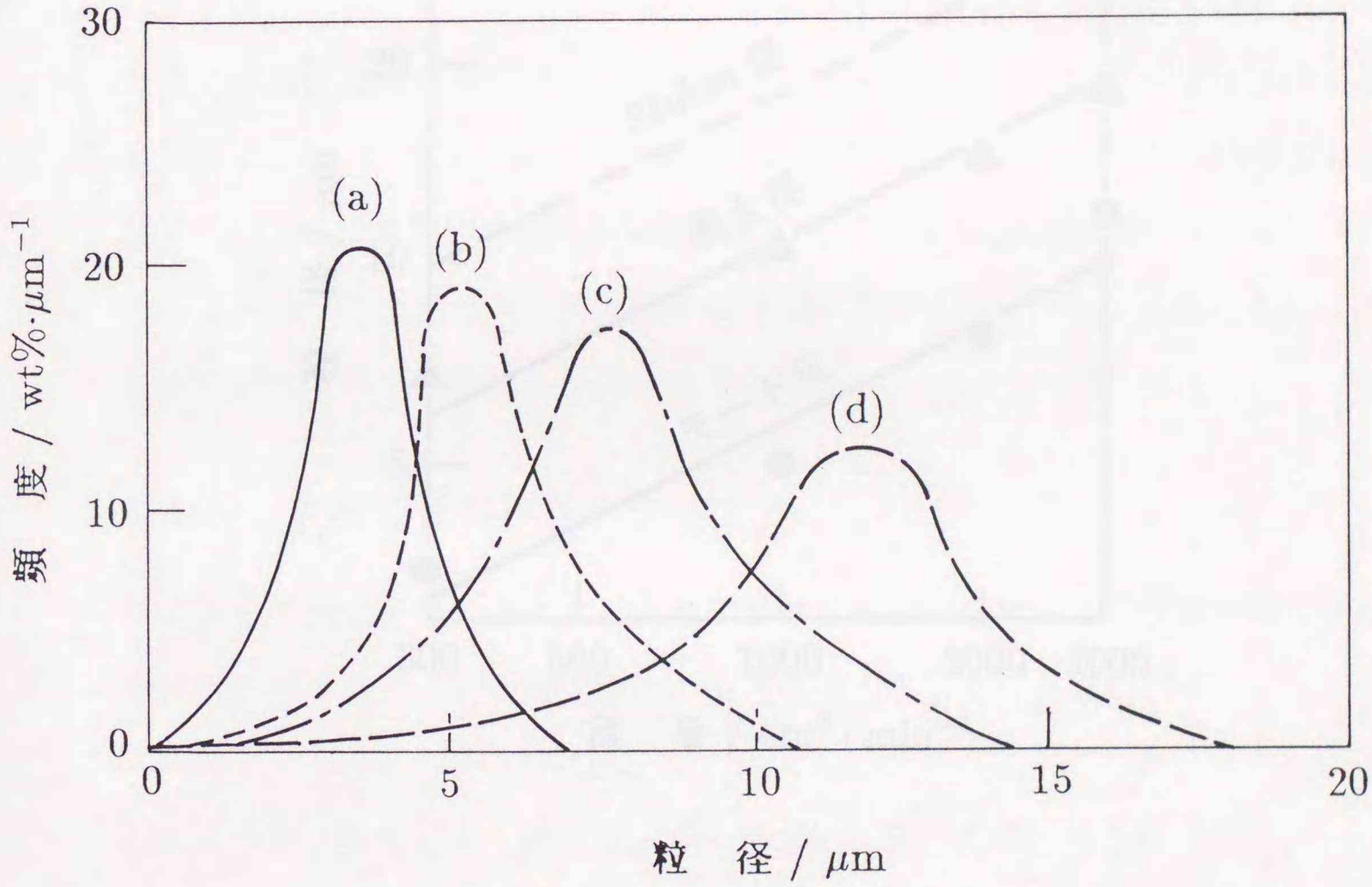


図 3–10　中空粒子の粒径分布図.

反応温度は 1400°C. 空塔速度はそれぞれ (a) 46, (b) 15, (c) 30, (d) 46cm · s^{-1}.

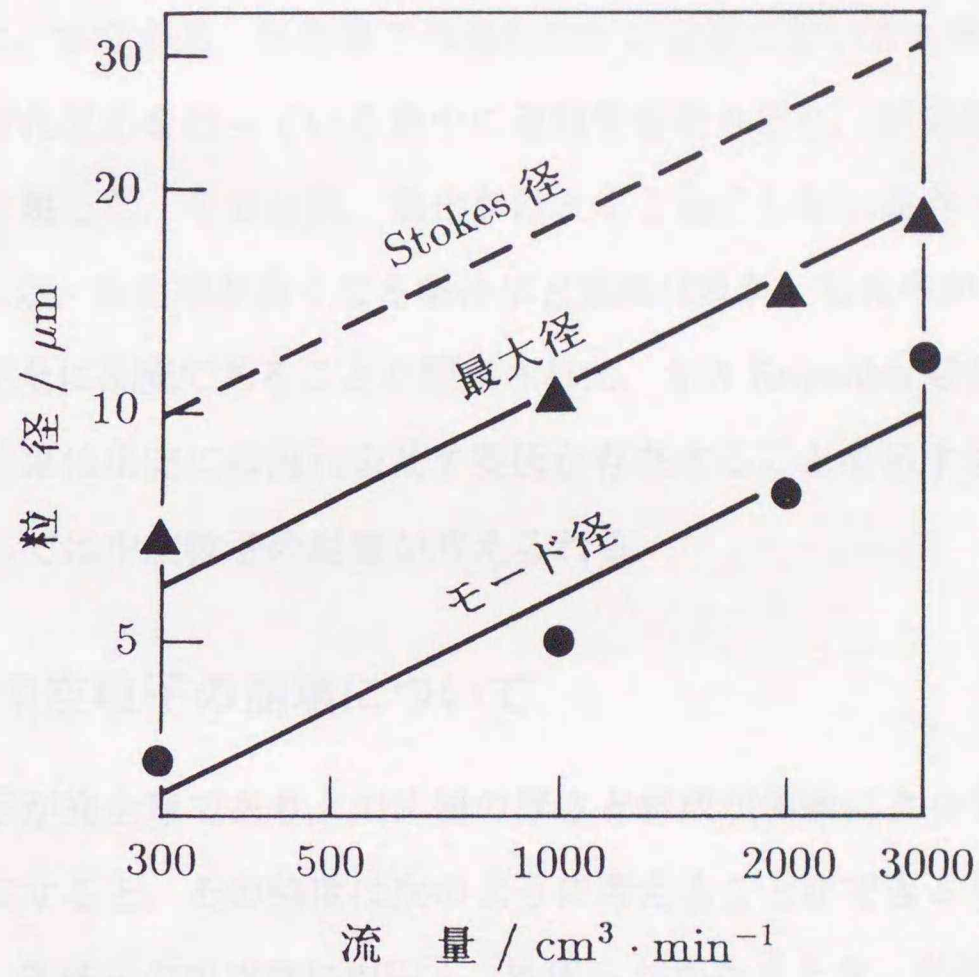


図 3–11　中空粒子のモード径と最大径に及ぼす空塔速度の影響.

破線は 25°C での空塔速度に対応する Al 粒子の Stokes 径.

3.4.5　反応帯での流れ

流れの様式は空塔のガス Reynolds 数 $Re = \dfrac{D\,u_0\,\rho_f}{\mu}$によって推定できる．ここで，$D$は反応器の内径である．$Re < 2300$ のとき層流であり，$Re > 3000$ のとき乱流である．温度 1300～1500°C でのガス Reynolds 数は $Re = 4.7$～49 と概算された．すなわち，反応帯での流れは反応温度においても本来層流である．

次に，窒化反応を行っている最中に連結管を取り外し，反応器上部から内部の様子を目視した．その結果，窒化がほとんど進行しない条件下では実際に層流であったが，転化率が高くなる条件ほど気流は乱れ，転化率が 100%となる条件下では完全に乱流であることが観察された．ガス Reynolds 数からの推定に反するこの結果は現実には流れを乱す要因が存在することを示すものである．その要因としては中空粒子の崩壊が考えられる．

3.4.6　中空粒子の崩壊について

中空粒子が完全球であり，AlN 層の厚さと組成が場所によらずに一定であるものと仮定すると，その強度は次のように考えることができる [12].

内径 r_i，外径 r_oの中空球に内圧 p_i，外圧 p_oがかかるとき，半径 $r(r_i \leq r \leq r_o)$ の点にかかる圧縮応力σ_cおよび引張り応力σ_tは以下の式で表される．

$$\sigma_c = -\frac{r_i^3\,p_i - r_o^3\,p_o}{r_i^3 - r_o^3} + \frac{r_i^3\,r_o^3\,(p_i - p_o)}{r^3\,(r_i^3 - r_o^3)} \tag{3.6}$$

$$\sigma_t = -\frac{r_i^3\,p_i - r_o^3\,p_o}{r_i^3 - r_o^3} - \frac{r_i^3\,r_o^3\,(p_i - p_o)}{2r^3\,(r_i^3 - r_o^3)} \tag{3.7}$$

崩壊は内圧が外圧に比べて非常に大きいとき（$p_i \gg p_o$）に起こるので，内壁にかかる応力だけを考えて，$r = r_i$，$p_i = p$，$p_o \approx 0$ と置く．壁厚を t として $r_i = r_o - t$，$2r_o = d_p$と置く．粒径に比べて壁厚がきわめて小さいとき，すなわち $d_p \gg t$ であるとき，それぞれの応力は次のようになる．

$$\sigma_c = -p \tag{3.8}$$

$$\sigma_t = \frac{d_p}{4t}\,p \tag{3.9}$$

$\frac{d_p}{4t} \gg 1$ であるから $|\sigma_c| \ll |\sigma_t|$ である．すなわち，中空粒子内壁にかかる応力は引張り応力の方が非常に大きい．したがって，崩壊については AlN 層の引張り強さτと引張り応力σ_tの関係だけを考えればよいことになる．式 (3.9) から崩壊の条件式として次式が得られる．

$$\tau < \sigma_t = \frac{d_p}{4t} p \tag{3.10}$$

内圧 p は 3.4.2節で述べた蒸気圧および熱膨張差に起因する熱応力である．蒸気圧 Pは液滴径 d_pによって変化する．その関係は Kelvin 式

$$\frac{P}{P_0} = \exp\left(\frac{4V\gamma}{RTd_p}\right) \tag{3.11}$$

で表される．ここで P_0は曲率が 0（$d_p = \infty$）のときの蒸気圧，Vはモル容積，γは表面張力，Rは気体定数，Tは温度である．この式を基に Al 液滴について Pを概算したところ，$d_p = 0.01\mu$m で P_0の約 2 倍の値になったが，$d_p = 0.1\mu$m 程度では有意差はないことがわかった．すなわち，これ以上の大きさの液滴ならば，蒸気圧は液滴径に関係なく一定である．一方，熱膨張率αと液滴径 d_pとの関係は

$$\alpha = \frac{1}{d_p}\left(\frac{\mathrm{d}d_p}{\mathrm{d}T}\right)_P \tag{3.12}$$

で表される．膨張量は$\left(\frac{\mathrm{d}d_p}{\mathrm{d}T}\right)_P = \alpha d_p$であり，$d_p$が大きいほど大きい．すなわち内圧 p は液滴径が大きいほど大きくなる．したがって，AlN 層の崩壊は液滴径が大きいほど，AlN 層が薄いほど容易であるものと理解できる．

ところで，$\frac{r_o}{r_i} > 1.875$ のとき，すなわち

$$\frac{t}{d_p} > 0.233 \tag{3.13}$$

なる条件で $|\sigma_c| > |\sigma_t|$ となり，圧縮応力の寄与が無視できなくなる [12]．図 3–7 では AlN 層の厚さは 1 次粒子径程度であるように見える．$t = 0.2\mu$m であれば $d_p < 0.9\mu$m の中空粒子において圧縮応力の方が大きくなる．セラミックスでは一般に引張り強さよりも圧縮強さの方がはるかに大きいので，このような中空粒子は崩壊しない可能性がある．また，t が大きい中空粒子が生成した場合に

はσ_tが小さくなるので，そのような粒子もまた崩壊が困難になるものと予測される．

3.4.7　1 個の Al 粒子の窒化反応機構

以上の考察をまとめ，浮上窒化法での窒化反応機構を推定した．そのモデルを図 **3–12**に示す．

まず，反応温度が低い場合の機構を推定する．原料の Al 粒子は球状ではないが (a)，反応器内温度が融点以上の位置まで浮上すると溶融し，表面張力で球状の液滴になる (b)．Al 液滴と N_2ガスとの気液反応によって液滴表面に AlN 層が形成される (c)．気液反応が進行している間は，AlN 層が被覆していない液滴表面から Al 蒸気が生成し，Al 液滴は膨張を続けるので，熱応力は発生しない．液滴表面全体が AlN 層によって被覆されると，それ以上の蒸発と膨張ができなくなるので，AlN 層内壁にかかる熱応力が発生する (d)．この応力が蓄積し，AlN 層の引張り強さを超えると亀裂が発生する (e)．そこから内部の Al 融液が粒子外に飛出し (f)，数個のより小さな液滴になる (g)．これらの液滴は (c) から (g) までの過程を繰り返す．Al 融液が飛出した後には中空粒子が残される (g)．Al 融液は AlN とは濡れないので，中空粒子内部に残った Al 融液もまた球状の液滴となり，(c) から (g) の過程を繰り返す．

前節で述べたように，壁厚が 0.2μm の場合，粒径 0.9μm 以下の中空粒子が崩壊することはない．ところが，(c) から (g) までの過程が繰り返される間には，径が 0.9μm 程度の液滴が生成することがある．このような液滴の表面に AlN 層が形成されると，それ以降の窒化反応は AlN 層を通しての窒素の拡散が律速となるので，反応速度はきわめて遅くなる．その結果，内部に未反応 Al を含んだままの粒子が生成する．たとえば，粒径が 0.9μm，AlN 層の厚さが 0.2μm で，内部に Al を含む粒子について AlN の割合を試算すると 68mol%となる．すなわち，AlN 層の崩壊が比較的穏やかで，気液反応だけが起こる条件下では，高い転化率は達成されない．また，粒径分布は広いものとなる．

次に，反応温度が高い場合について考える．式 (3.12) において，熱膨張率α

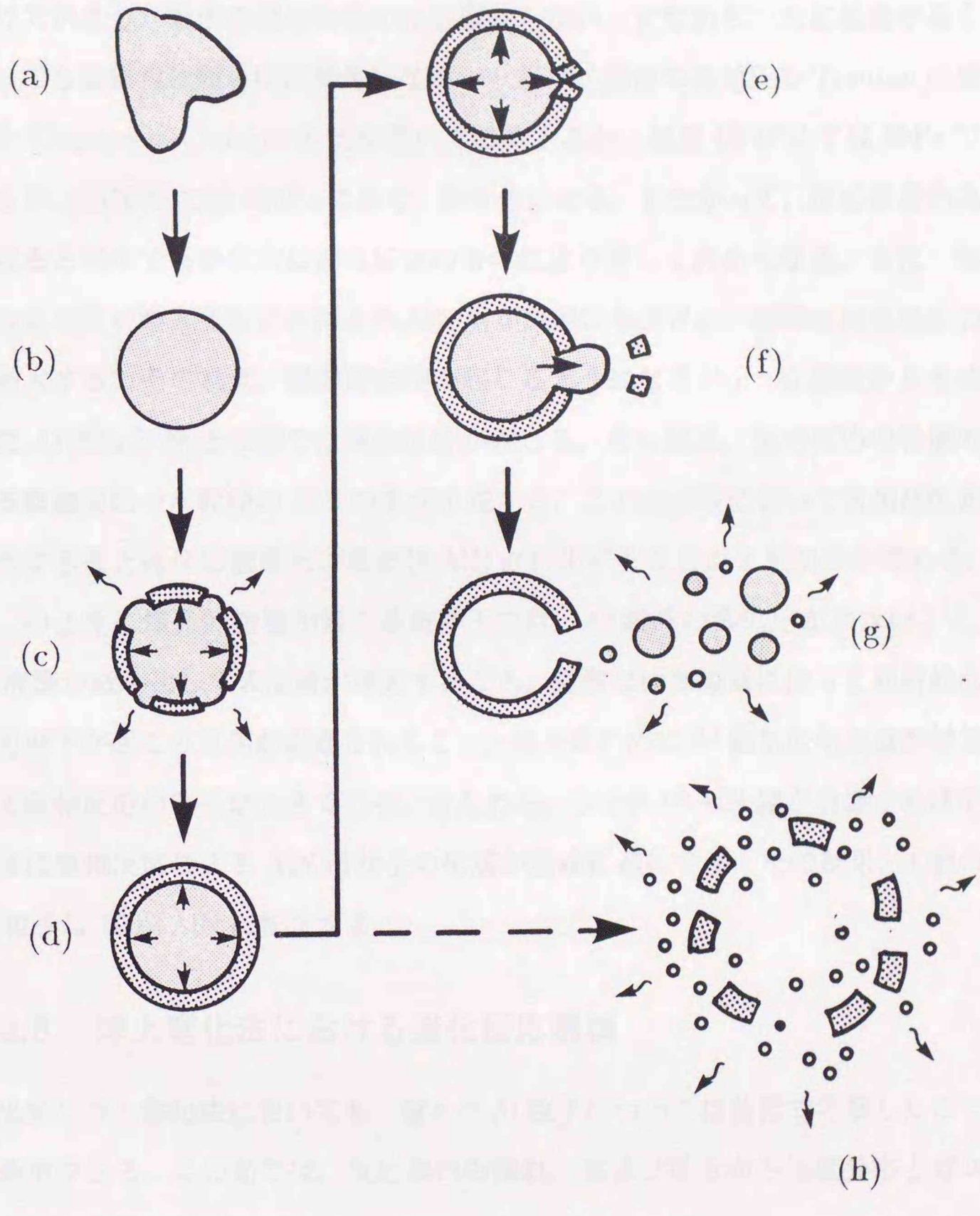


図 3–12　N_2気流中を浮上する Al 粒子の窒化反応機構.

矢印⇝は Al 融液の蒸発を示す.

は 1350～1550°C の範囲でほぼ一定と見なせる．したがって，膨張量は温度変化だけで決まり，温度の値そのものには関係しない．すなわち，反応温度が高くなっても膨張量は顕著には変化しない．一方，Al 融液の蒸気圧を Trouton の規則と Clapeyron–Clausius の式を用いて概算すると，温度 1350°C では 55Pa であるが，1550°C では 430Pa であり，約 8 倍になる．したがって，反応温度が高くなると発生する熱応力は蒸気圧差の寄与により著しく大きくなる．また，窒化反応速度が増大することにより AlN 層が急速に形成され，蓄積される熱応力が増大する．その結果，爆発的崩壊が起こるようになる (h)．Al 融液から生成した Al 蒸気と N_2 との間では気相反応が起こる．その結果，気相反応の特徴である微細で均一な粒径の AlN 粉末が生成する．この反応系において気相反応が関与することは反応器壁上に繊維状 AlN が析出することからも明らかである．

このように爆発的崩壊が起こる条件下では，Al 融液の蒸気圧が大きいこと，Al 液滴が微小化して表面積が増大すること，急激な体積膨張に伴って局所的な圧力低下が起こり蒸発が促進されること，などのために Al 蒸気の生成量が増加して気相反応の寄与が大きくなる．すなわち，ひとたび AlN 層が崩壊すればその後は気相反応による AlN 微粒子の生成が急速に進行する．その結果，1 個の Al 粒子は 100%AlN に転化する．

3.4.8　浮上窒化法における窒化反応機構

現実の浮上窒化法においても，個々の Al 粒子については前節で考察したことが適用できる．この節では，反応器内の流れ，および径方向の温度分布とガス流速分布の影響を考察する．

浮上窒化法の反応器形式は，反応帯に限定すれば管型流通式反応器であるから，流れが層流である場合には，物質移動はいわゆる押出し流れの状態であると考えてよい．すなわち，粒子は径方向あるいは流れ方向のどちらにも混合することはないと見なすことができる．

反応器を加熱する電気炉の熱は反応器内面からの輻射によって Al 粒子に伝達される．融点以上に加熱された Al 粒子は溶融して Al 液滴となる．輻射熱は反

応器壁近傍を浮上する Al 液滴によって散乱されるために，径方向に温度分布を生じる．反応器壁近傍を浮上する Al 液滴表面には AlN 層が形成されるが，反応温度が低い場合には発生する熱応力が小さく，しかも緩和されるので，AlN 層の崩壊は起こらない．また，径中心部を浮上する粒子はより温度が低く，しかもガス流速が大きいために反応帯での滞留時間が短いので，ほとんど窒化されない．その結果，回収される粉末の転化率はきわめて低い値となる．

反応温度が高くなると熱応力が蓄積されるようになり，AlN 層が崩壊する．このとき，内部から Al 融液が飛出すのに伴い，その周囲の流れが乱れる．流れの乱れは径方向の物質移動と熱移動を引き起こし，結果として窒化反応が反応器壁から離れた位置でも起こるようになる．さらに温度が高くなって爆発的崩壊が起こると，流れの乱れはより大きくなる．完全乱流状態が達成されれば，径方向の温度分布と流速分布はほぼ均一になり，それらの影響は無視できようになる．

以上のことから，図 3–6における転化率は Al 粒子 1 個の窒化反応速度を表すものではなく，供給した Al 粒子の中で爆発的に崩壊するものの割合を反映する指標と考えることができる．

3.5　ま と め

浮上式流動層によって Al 粉末は安定的に流動化できた．Al の直接窒化反応に浮上式流動層を応用する浮上窒化法により Al 液滴の凝集を抑制することができ，微細な AlN 粉末を合成できた．

転化率は反応温度が高いほど，反応時間が長いほど大きくなり，温度 1500°C 以上で転化率 100%の AlN 粉末が得られた．この AlN 粉末の粒径は 0.1～0.2μm と微細で，狭い分布をもっていた．

浮上窒化法における窒化反応機構として，原料 Al 粒子の溶融，Al 液滴表面上での気液反応による AlN 層の形成，熱応力による AlN 層の崩壊，Al 融液の蒸発，および Al 蒸気の気相反応，の各素過程を推定した．

参考文献

[1] 松尾重友, 堀田憲康, 西脇勇二: “流動層反応を利用した Al 粉末の窒化反応機構,” 窯業協会誌, **83**, 490–496 (1975).

[2] 鞭 巌, 森 滋勝, 堀尾正靱: 「流動層の反応工学」, 培風館 (1984) p.138.

[3] D. Geldart: “Types of Gas Fluidization,” *Powder Technol.*, **7**, 285–292 (1973).

[4] D. Geldart, N. Harnby and A. C. Wong: “Fluidization of Cohesive Powders,” *ibid.*, **37**, 25–37 (1984).

[5] S. Morooka, K. Kusakabe, A. Kobata and Y. Kato: “Fluidization State of Ultrafine Powders,” *J. Chem. Eng. Jpn.*, **21**, 41–46 (1988).

[6] R. W. Gooding and N. J. Parratt: “Solid Titanium Nitride and Other Refractory Compounds Made by Direct Gas/Metal Reaction,” *Powder Met.*, (11), 42–58 (1963).

[7] F. Frehn and H. Zboralski: “Heat-Moldable and Humid Air-Resistant Aluminum Nitride,” *Ger. Pat.*, 1 197 439 (1965).

[8] V. Mandol, Jr.: “High-Purity Aluminum Nitride,” *U. S. Pat.*, 3 307 908 (1967).

[9] N. Kuramoto and H. Taniguchi: “Transparent AlN Ceramics,” *J. Mater. Sci. Lett.*, **3**, 471–474 (1984).

[10] G. Long and L. M. Foster: “Aluminum Nitride, a Refractory for Aluminum to 2000°C,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 53–59 (1959).

[11] 「化学便覧 基礎編 改訂 3 版」, 日本化学会編, 丸善 (1984) p.I-22.

[12] 「高圧ガス工業技術」, 高圧ガス保安協会編, 共立出版 (1972) p.553.

第 4 章

連続式浮上窒化法による高純度 AlN 微粉末の合成

4.1 はじめに

直接窒化法はきわめて簡単な原理に基づく方法なので，高純度の原料を使用することによって生成物の純度を高めることが可能である．AlN 焼結体の熱伝導率を低下させる要因としては不純物酸素の効果が最も大きく，次いで Si や鉄（Fe）などの金属不純物の影響が大きいので [1]，これらの含有量の少ない AlN 粉末を合成することが望まれる．そこで本章では，純度の高い原料を用いて浮上窒化法を実施し，得られた AlN 粉末の酸素量および金属不純物量を測定して，それらの低減について考察した．また，原料の純度による窒化反応過程の差異についても検討した．

浮上窒化法では還元窒化法よりも低い温度で AlN 粉末が合成できることを前章で示した．本章では NH_3を用いることにより，さらなる反応温度の低下を試みた．

4.2 実　　験

4.2.1 原　　料

原料の Al 粉末は昭和アルミニウム製のアトマイズ粉末を用いた．その SEM 写真を図 **4–1**に，特性を表 **4–1**に示す．Al 粉末は表面が滑らかな球状粒子で，

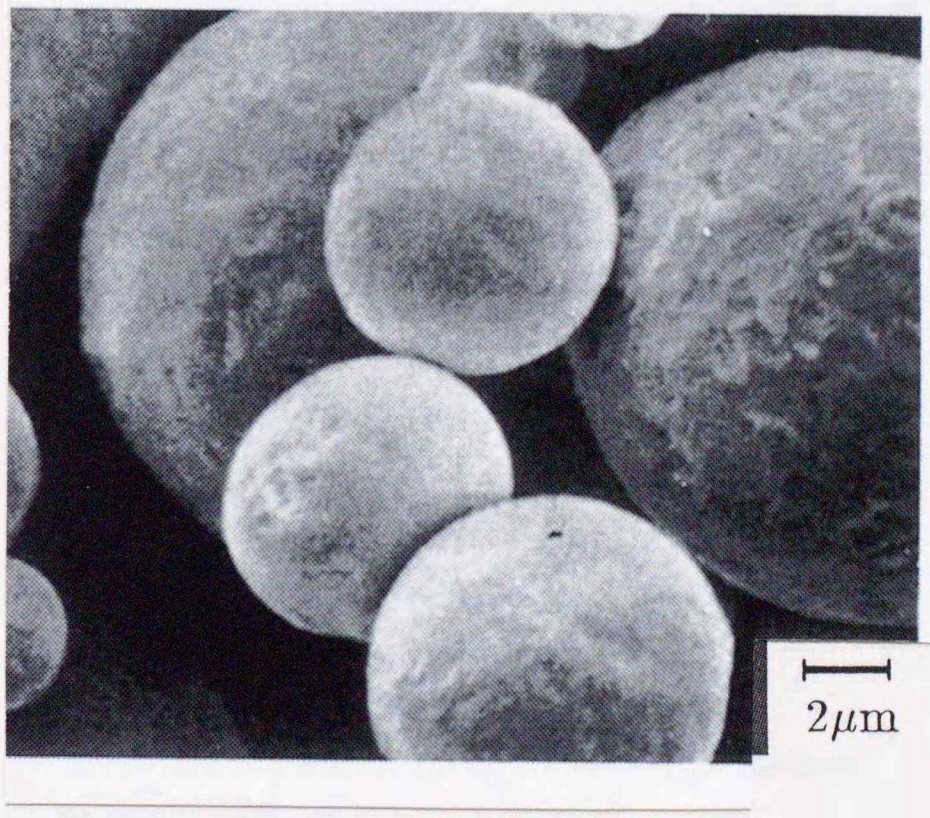


図 4–1　　高純度 Al 粉末の SEM 写真.

表 4–1　高純度 Al 粉末の特性.

平均粒径/μm	15
酸素量/wt%	0.05
金属量/ppm	
Fe	48
Si	24
Cu	21
Zn	2
Mn	2
Ti	1

前章で用いたものに比べると酸素量は 3 分の 1，金属不純物量も 2 分の 1 から 10 分の 1 と少なく，非常に純度が高い Al 粉末である．N_2は純度 99.999%（テイサン製）のものを用いた．これもまた純度が高く，酸素含有量は 1ppm 以下と前章で用いたものの 3〜5 分の 1 である．NH_3は純度 99.999%（住友精化製）のものを用いた．

4.2.2　合　　成

図 4–2に連続式反応装置の概略を示す．反応器としては内径 35mm，長さ 1000mm の Al_2O_3管を用い，垂直に設置した．この装置は通常の流動層とは異なって分散板の設置がなく，形式は並流気流層に分類される．これによって原料の Al 粉末を連続的に供給できるようになり，AlN 粉末の連続合成が可能になった．反応器の下端には原料供給部を取り付けた．ここに約 120g の Al 粉末を充填して撹拌し，N_2ガスを吹込んで反応器中に浮上させた．合成条件は反応温度 1350〜1550°C，N_2ガス流量 500〜3000$cm^3 \cdot min^{-1}$（室温基準）とした．これにより，反応温度での空塔速度は 4.7〜32$cm \cdot s^{-1}$，N_2ガスの反応帯での平均滞留時間は 2.1〜0.31s の範囲で変化した．

図 4–3は反応ガスとして NH_3/N_2混合ガスを用いる場合の装置の概略である．反応器としては内径 42mm，長さ 1000mm の Al_2O_3管を用い，垂直に設置した．NH_3は N_2で希釈し，内径 6mm の Al_2O_3管を通して反応帯中心部，ないしそこから 200mm 下部の位置に導入した．この導入位置を図中に x で示す．合成条件は反応温度 1150〜1300°C，浮上用 N_2ガス流量 2000$cm^3 \cdot min^{-1}$，NH_3/N_2混合ガス流量 1000$cm^3 \cdot min^{-1}$（いずれも室温基準）とした．これにより，反応温度での空塔速度は 17〜19$cm \cdot s^{-1}$，ガスの反応帯での平均滞留時間は 0.59〜0.53s の範囲で変化した．全ガス中の NH_3濃度は 0 あるいは 5〜20vol%（反応帯でのモル比 $NH_3/Al = 3$〜13）とした．

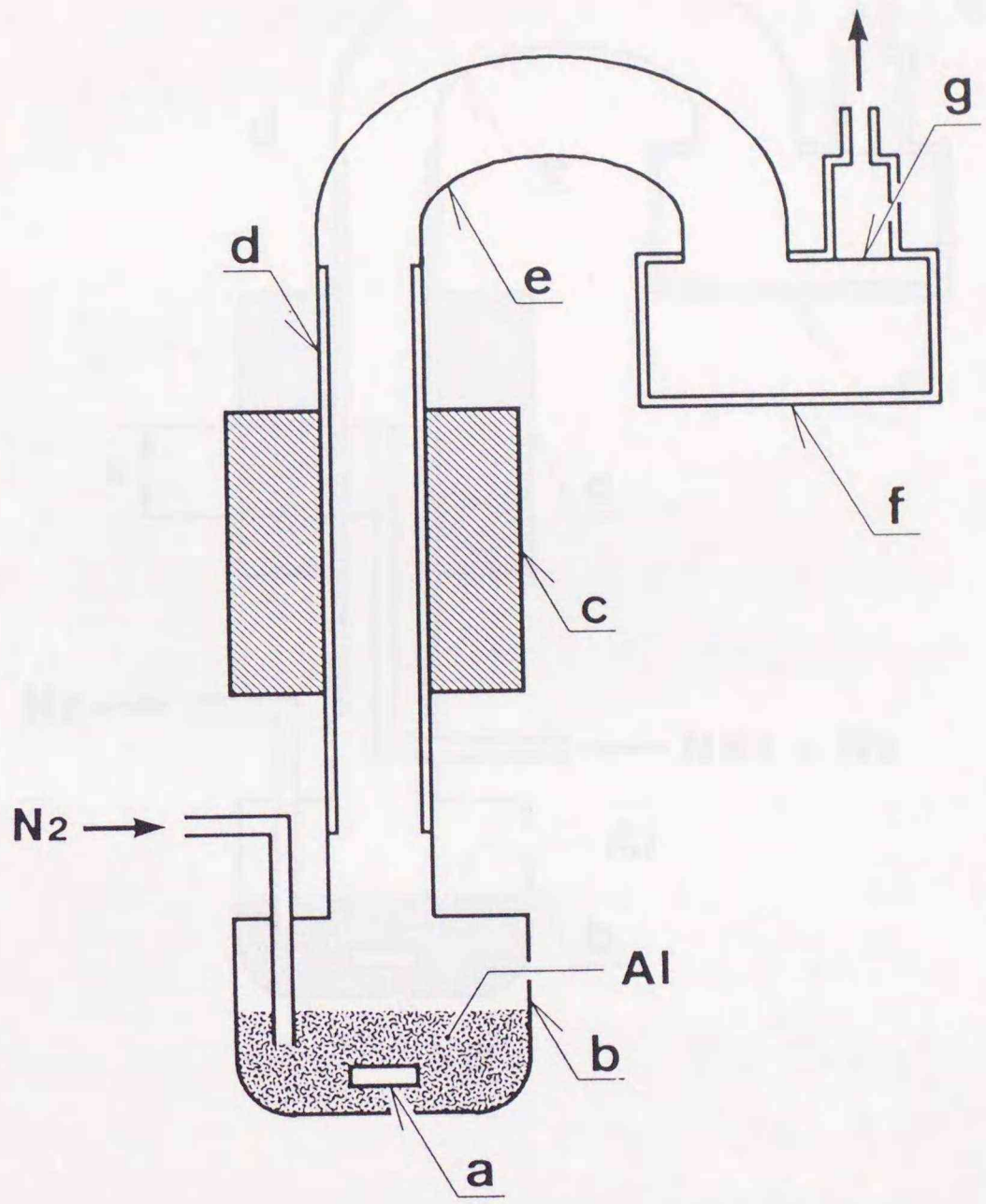


図 4–2　連続式反応装置の概略図.

a:撹拌子，b:原料供給部，c:電気炉，d:反応器，e:連結管，f:捕集器，g:濾紙.

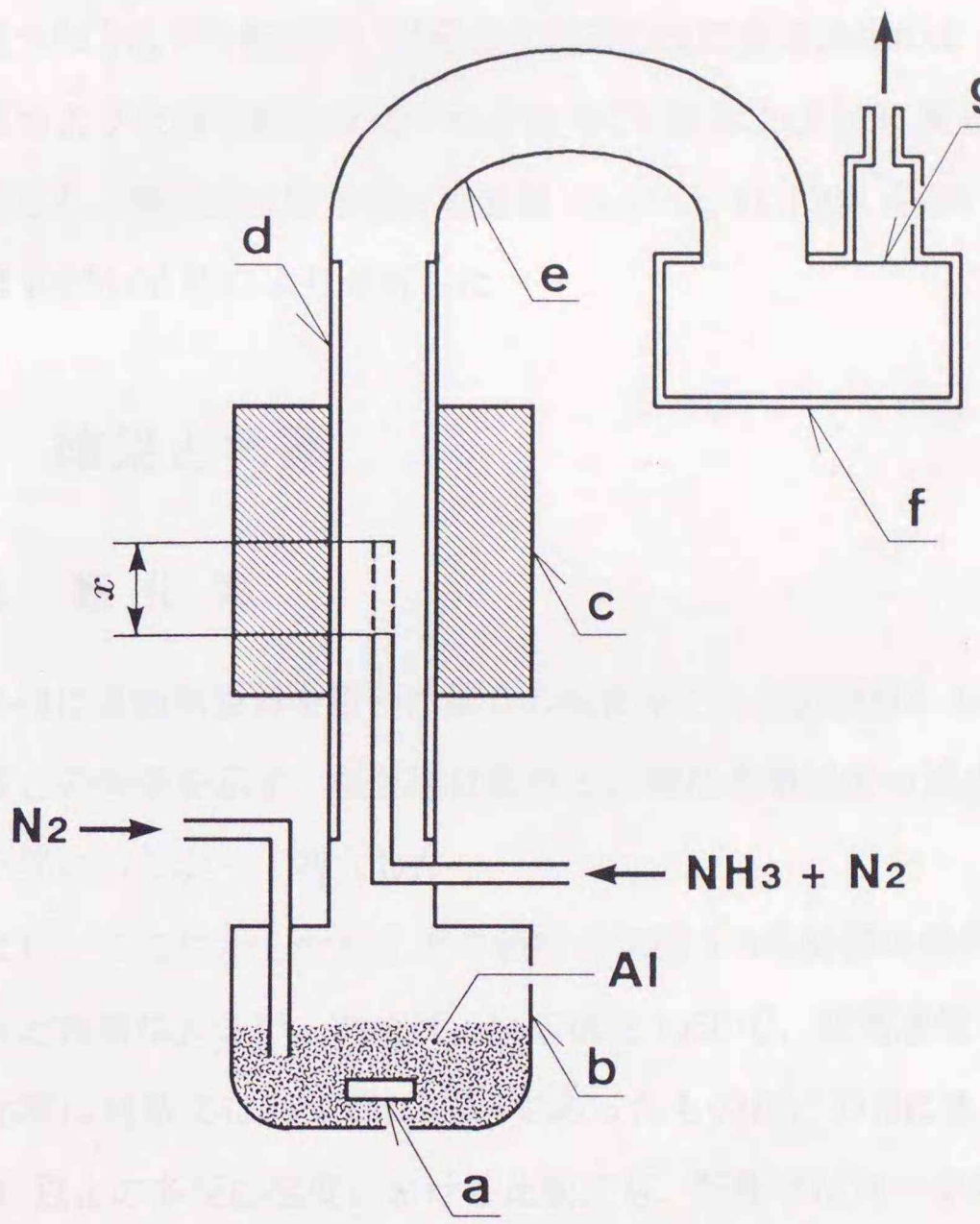


図 4–3　NH_3/N_2混合ガスを用いる場合の連続式反応装置の概略図.
a:撹拌子，b:原料供給部，c:電気炉，d:反応器，e:連結管，f:捕集器，g:濾紙.
x は反応温度帯中心位置から NH_3導入位置までの距離を表す.

4.2.3　評　　価

得られた粉末の生成相，Al の AlN への転化率，および粒子の形態は前章 3.2.3 節で述べた方法で分析した．粒径分布は遠心沈降光透過法によって測定した．比表面積および金属不純物量はそれぞれ BET 法および ICP 発光分光分析法により分析した．酸素量は酸素量分析装置（LECO, TC136）を用いて測定した．窒素量は Kjeldahl 法により分析した．

4.3　結果と考察

4.3.1　転 化 率

図 4–4に高純度原料を用いた場合の転化率と各反応温度における N_2ガスの空塔速度との関係を示す．転化率は前章と同様に空塔速度の減少，および反応温度の上昇にしたがって増大した．

ただし，ここに示した転化率の値は前章図 3–6の同様の条件下での結果と比較すると非常に大きい．例えば，反応温度 1350°C，空塔速度 4〜5cm · s^{-1}のとき転化率は前章ではわずかに 17%であったものが，95%にまで達した．また，1400°C 以上の各反応温度における比較でも，転化率は同一空塔速度に対して著しく増大した．1550°C では空塔速度 21cm · s^{-1}で転化率 100%の AlN 粉末が得られ，前章に比べて 4 倍の空塔速度での合成が可能であることが示された．これは，原料 Al の粒径が大きいために浮上速度が小さくなり，反応帯での滞留時間が長くなったためであると考えられる．空塔速度を増すと Al 粒子の浮上流束も増大するので，AlN 粉末合成の歩留りが向上する．転化率 100%の AlN 粉末が得られる反応温度は 1500°C から 1450°C に低下した．

4.3.2　高純度原料を用いた場合の窒化反応機構

純度の高い原料を用いると窒化反応が低温でも起こる理由を以下のように推定した．

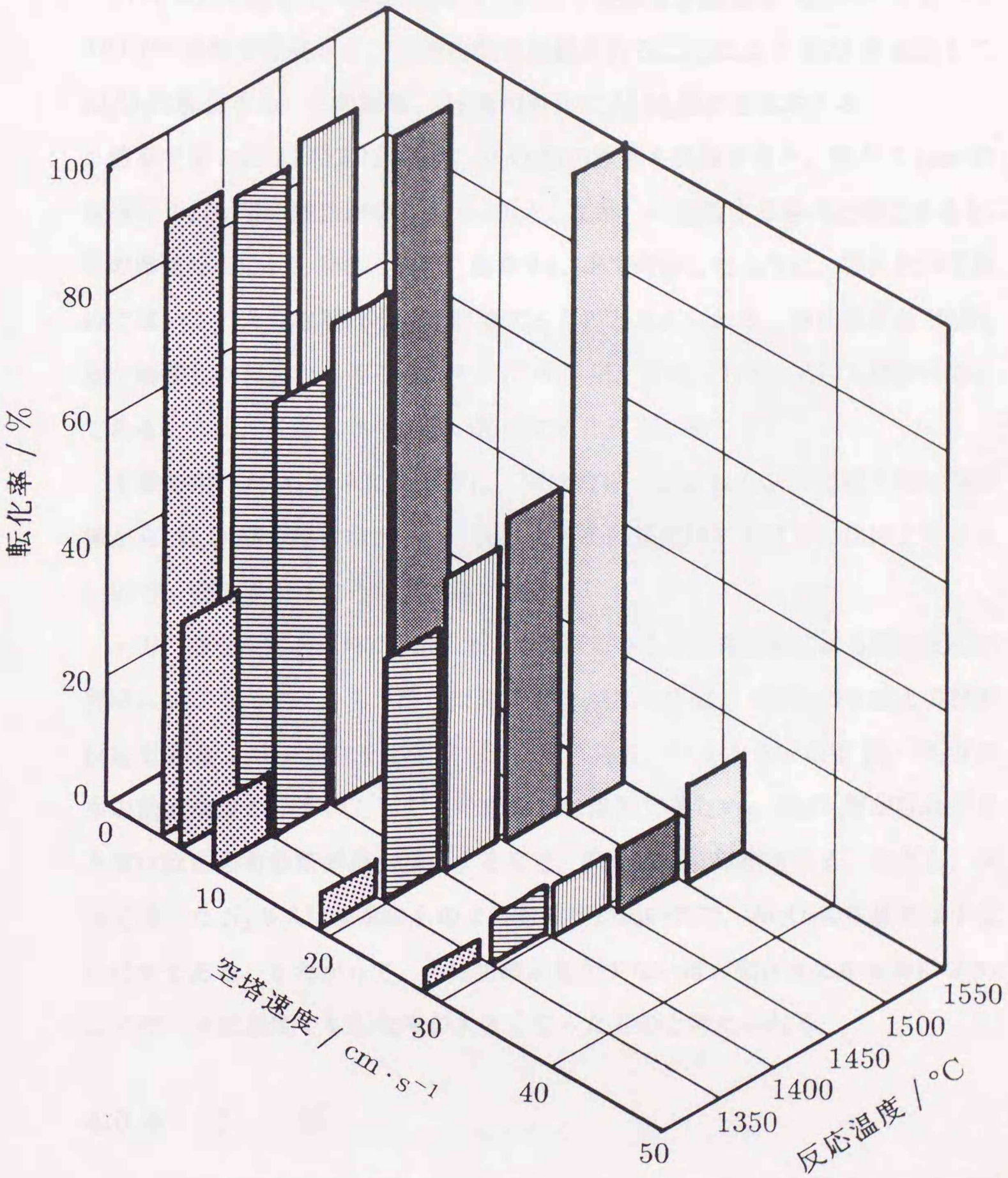


図 4–4　転化率と空塔速度の関係.

空塔速度は反応温度での値.

Al 粉末に含まれる不純物酸素は主に粒子表面で水酸化物 $Al(OH)_3$あるいは AlOOH の形で存在する．水酸化物は加熱されることにより H_2O を放出して Al_2O_3に転化する．その結果，Al 液滴表面に Al_2O_3層が形成される．

前章で用いた Al 粉末について Al_2O_3層の厚さを試算すると，径が 7.4μm の液滴に 0.17wt%の酸素がすべて Al_2O_3として均一に被覆するものと仮定すると，その厚さは 59nm と求められる．前章 3.4.6節で考察したように，径に比べて極めて薄いこのような層は容易に崩壊するものと考えられる．窒化反応は Al_2O_3層が崩壊した部分から起こり，そこに AlN 層が形成される．Al_2O_3層が不均一であるときは，被覆されていない部分で窒化反応が起こる．

本章で用いた Al 粉末については，平均粒径 15μm および酸素量 0.05wt%の値から Al_2O_3層の厚さは 35nm と推算される．径に対する厚さの比はより小さいので，その崩壊はより一層容易である．

一方，窒化反応と同時に N_2ガスに含まれている不純物酸素による酸化反応が同時に起こる．すなわち，浮上窒化反応は AlN の生成と Al_2O_3の生成との競争反応である．Al の酸化反応速度は窒化反応速度よりも大きいので [2]，N_2ガス中の酸素濃度が小さいとしてもその影響は無視できない．Al_2O_3層が存在すると窒化反応の有効断面積が減少するので，窒化反応が阻害される．ただし，本章で用いた N_2ガスは前章のものよりも純度が高いので，Al_2O_3の生成量は少ないはずである．したがって，不純物酸素量が少ないほど窒化反応が容易になり，より低い反応温度でも転化率が大きくなったものと考えられる．

4.3.3　形　　態

得られた粉末の形態は転化率によって変化した．その傾向は前章図 3–7および図 3–8に示したものと同様である．**図 4–5**は反応温度 1350°C，空塔速度 6.6cm$\cdot$s^{-1}で合成した転化率 35%の粉末である．これらの形態は前章で示したものとほぼ同じで，粒子の表面上には亀裂や内部から Al 融液が飛出した穴が観察される．**図 4–6**は反応温度 1550°C，空塔速度 21cm$\cdot$s^{-1}で合成した転化率 100%の AlN 粉末である．0.1～0.2μm の微粒子だけが認められる．

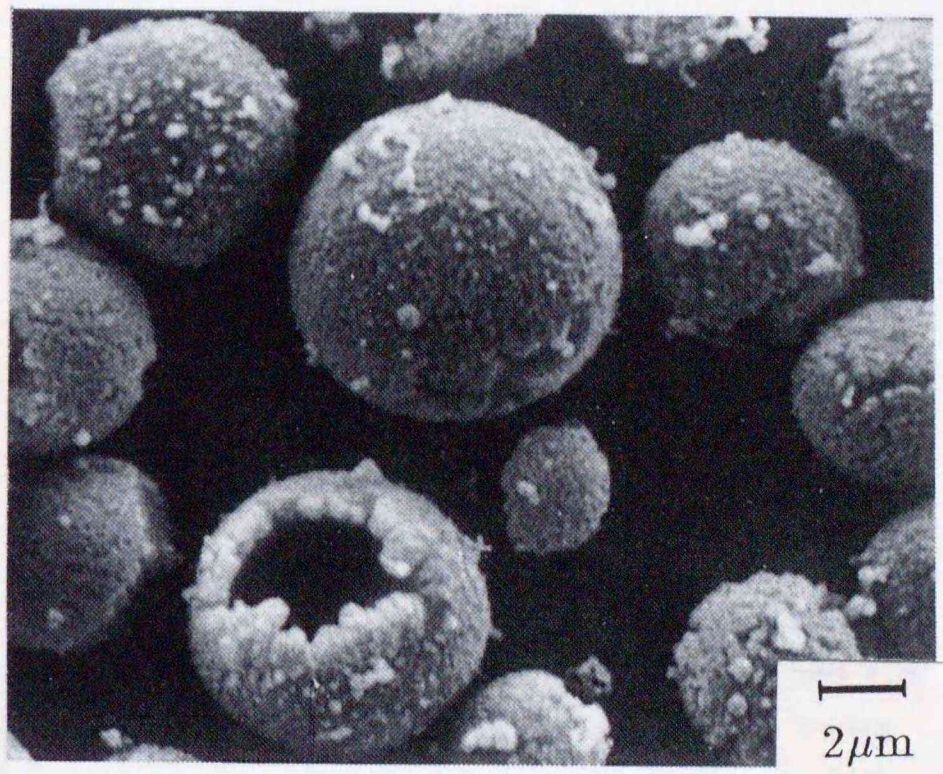


図 4–5　生成粉末の SEM 写真.

反応温度 1350°C，空塔速度 6.6cm · s^{-1}，転化率 35%.

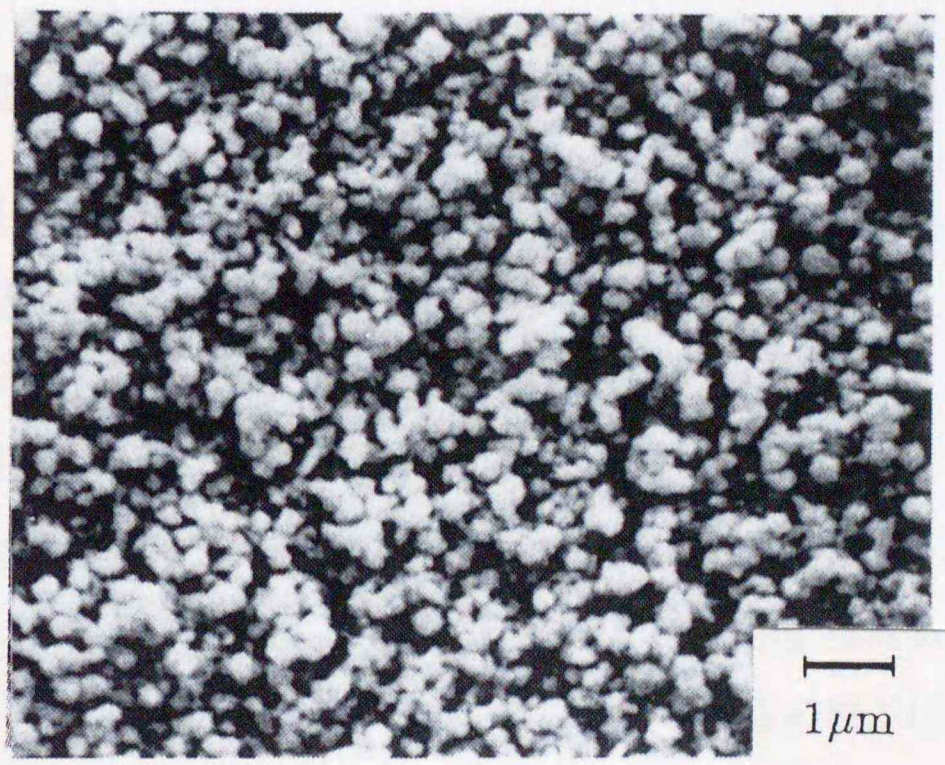


図 4–6　生成粉末の SEM 写真.

反応温度 1500°C，空塔速度 10cm · s^{-1}，転化率 100%.

本章で使用した Al 粉末の平均粒径は前章のそれよりも 2 倍の大きさであった．しかし，結果として得られた AlN 粉末の粒径は 0.1～0.2μm 程度の大きさであり，前章とほとんど同じであった．生成する AlN 粉末の粒径が原料 Al の粒径には影響しないことは，前章で推定した窒化反応機構が妥当なものであったことを示している．すなわち，生成した AlN 層の爆発的崩壊に伴って Al 液滴が蒸発し，その後は Al 蒸気と N_2との気相反応によって窒化反応が進行するので，原料 Al の粒径が影響しないものと考えられる．

4.3.4　粒径分布

図 4–7は図 4–6に示した AlN 粉末の粒径分布図である．粒径は 0.8μm 以下の狭い範囲に集中しており，この範囲の粒子は 86wt%を占めた．メジアン径は 0.35μm，モード径は 0.30μm と求められ，直接窒化法によって製造されている市販の AlN 粉末と比べると粒径の分布幅が極めて狭く，微細である．BET 表面積は $8m^2 \cdot g^{-1}$と求められ，市販粉末の 2 倍以上の値であった．この比表面積から換算される BET 径は 0.2μm である．この値は SEM 写真および粒径分布測定装置からの値とほぼ一致する．したがって，これらの粒子は 1 次粒子であり，凝集はほとんどないと判断される．

4.3.5　純　　度

表 4–2に AlN 粉末（図 4–6に示したもの）に含まれる金属不純物量，酸素量および窒素量を示す．原料 Al の純度（表 4–1）に比べて Si は増加し，他の金属不純物量は減少したことがわかる．とくに Fe は 4 分の 1 以下に減少した．EPMA によって反応器内壁の元素分析を行ったところ，反応帯ではその他の部分よりも Si が少なく，Fe が多いことが見出された．このことは反応器の Al_2O_3管に含まれていた Si の一部が AlN 粉末に，原料 Al に含まれていた Fe の一部が反応器壁に移動したことを示している．酸素量は 1.2wt%で，原料 Al に比べて著しく増大した．この値は N_2ガスや反応器からの予測される汚染に比べると非常に大きい．

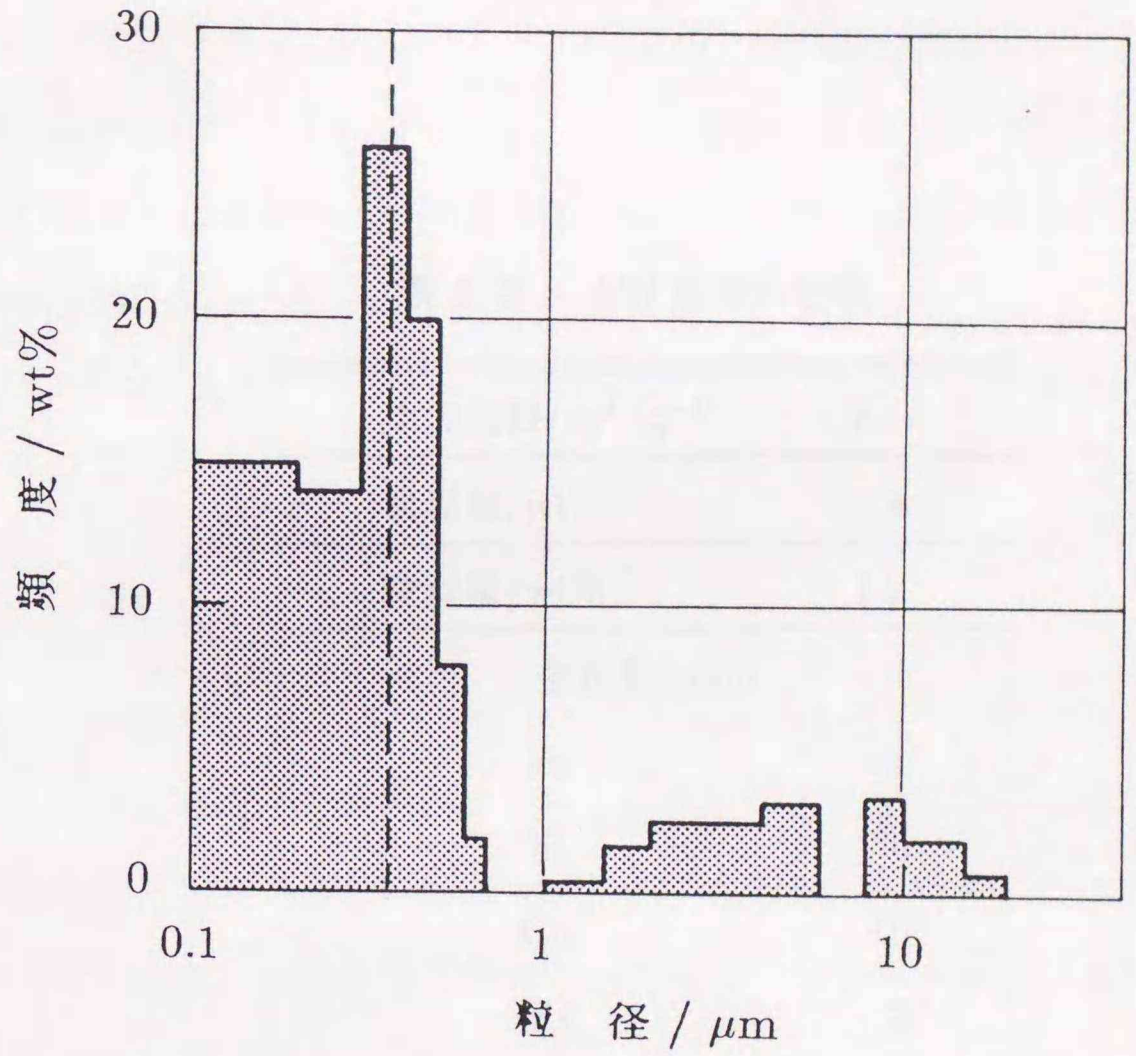


図 4–7　　AlN 粉末の粒径分布図.

反応温度 1500°C, 空塔速度 10m · s^{-1}, 転化率 100%. 破線はメジアン径 0.35μm を表す.

表 4–2　AlN 粉末の特性.

比表面積/$m^2 \cdot g^{-1}$	8
窒素量/wt%	33.3
酸素量/wt%	1.2
金属量/ppm	
Fe	11
Si	36
Cu	10
Mg	2
Cr	4
Zn	1
Mn	1
Ti	1

AlN 粉末に含まれる不純物酸素は装置材質を透過して大気から供給されることが考えられる．そこで，ガス流路の材質を水分の透過が少ないものに変更して純度に及ぼす影響を検討した．ガスボンベから装置までのガス流路は樹脂製配管からステンレス製配管に，反応器と捕集器との連結管はシリコーンゴムからホウケイ酸ガラスに変更した．その結果，酸素量は減少し，最も純度が高いもので 0.9wt%の AlN 粉末を得ることができた．このことは生成した AlN 粉末が反応帯から回収部へと輸送される間に装置材料を透過する水分によって汚染されることを示している．

市販の AlN 粉末の中で最も高い評価を得ているのは，徳山曹達 (株) が還元窒化法によって合成している AlN 粉末である．この市販粉末は熱伝導率の低下の原因となる酸素と金属不純物の含有量がきわめて少ないため，容易に高熱伝導性 AlN セラミックスを作製できることで評価されている．たとえば，Fe と Si の含有量は従来の AlN 粉末ではどちらも数 100ppm 以上 [3] であったのに対して，この市販粉末はそれぞれ 8，25ppm[1] である．本研究の AlN 粉末に含まれる不純物量は表 4–2に示したように，その市販粉末の特性に匹敵するほど少ない．したがって，これから作製する AlN セラミックスもまた，高い熱伝導率を示すことが期待される．

4.3.6　NH_3を用いた浮上窒化反応

NH_3の導入位置を反応温度帯の中心位置に固定し，NH_3濃度を変えて AlN 粉末を合成した．**図 4–8**に NH_3濃度と転化率との関係を示す．N_2だけでは 1300°C でもほとんど窒化しなかったのに対して，NH_3を使用すると転化率は増大し，濃度 5vol%では 1150°C でも 80%となった．また，反応温度 1250〜1300°C で 100%に達した．この温度域での空塔速度は 17〜19cm · s^{-1}であるが，同様の空塔速度で N_2だけを使って窒化反応を完結させるには 1550°C 以上の温度が必要である．すなわち，NH_3の使用によって反応温度を 300°C も低下できたことになる．NH_3濃度を大きくすると転化率が低下する傾向が認められたが，1300°C ではどの濃度でも 100%となった．

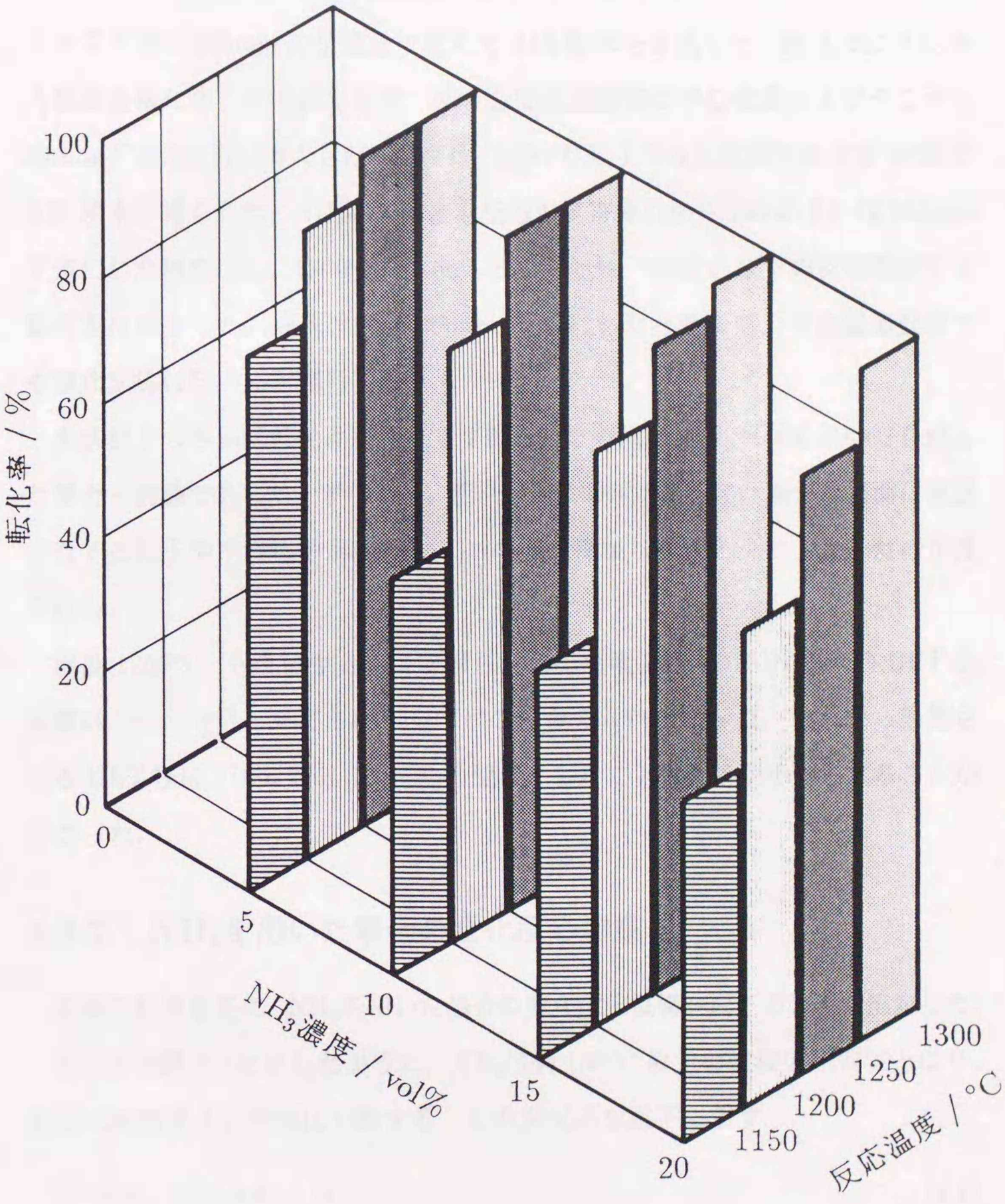


図 4–8　　転化率と NH_3濃度との関係.

NH_3導入位置は反応温度帯の中心位置.

次に，NH_3濃度を 5vol%に固定し，その導入位置を反応温度帯の中心およびそこから下方に 200mm の位置まで変えて AlN 粉末を合成した．**図 4–9**に NH_3導入位置と転化率との関係を示す．NH_3を反応温度帯の中心位置およびそこから 50mm 下方の位置に導入したときには，1250°C 以上の反応温度で転化率 100%の AlN 粉末が得られた．NH_3導入位置を反応温度帯中心から 100 あるいは 150mm 下方にした場合には，1300°C で 100%となったが，1250°C 以下の反応温度では転化率は減少した．導入位置を 200mm 下方にしたときには，どの反応温度でも窒化反応はほとんど進行しなかった．

生成粒子の形態は転化率によって変化し，その傾向は N_2だけを用いて合成した場合と同様であった．すなわち，転化率が 100%に達しない場合は表面に亀裂を有する粒子や中空粒子が生成し，100%では微細なサブミクロン粒子だけが得られた．

温度 1250°C，NH_3濃度 5vol%で得られた転化率 100%の AlN 粉末の BET 表面積は $24 m^2 \cdot g^{-1}$と測定され，N_2だけの場合の 3 倍であった．これから換算される BET 径は 77nm であり，NH_3の使用によって 1 次粒子が小さくなることがわかった．

4.3.7　NH_3を用いた場合の窒化反応機構

前節の結果を基に，NH_3を用いた場合の窒化反応機構を以下のように推定した．第 2章で図 2–1に示したように，NH_3は約 180°C 以上の温度で不安定となり，金属に接触すると実際に分解する．その素反応を以下に示す．

$$NH_3 \rightarrow NH_2 + H \tag{4.1}$$

$$NH_2 \rightarrow NH + H \tag{4.2}$$

$$NH \rightarrow N + H \tag{4.3}$$

$$H \rightarrow \frac{1}{2}H_2 \tag{4.4}$$

$$N \rightarrow \frac{1}{2}N_2 \tag{4.5}$$

これらの中で，反応 (4.5) が律速段階である [4]．N 原子が互いに結合して N_2分

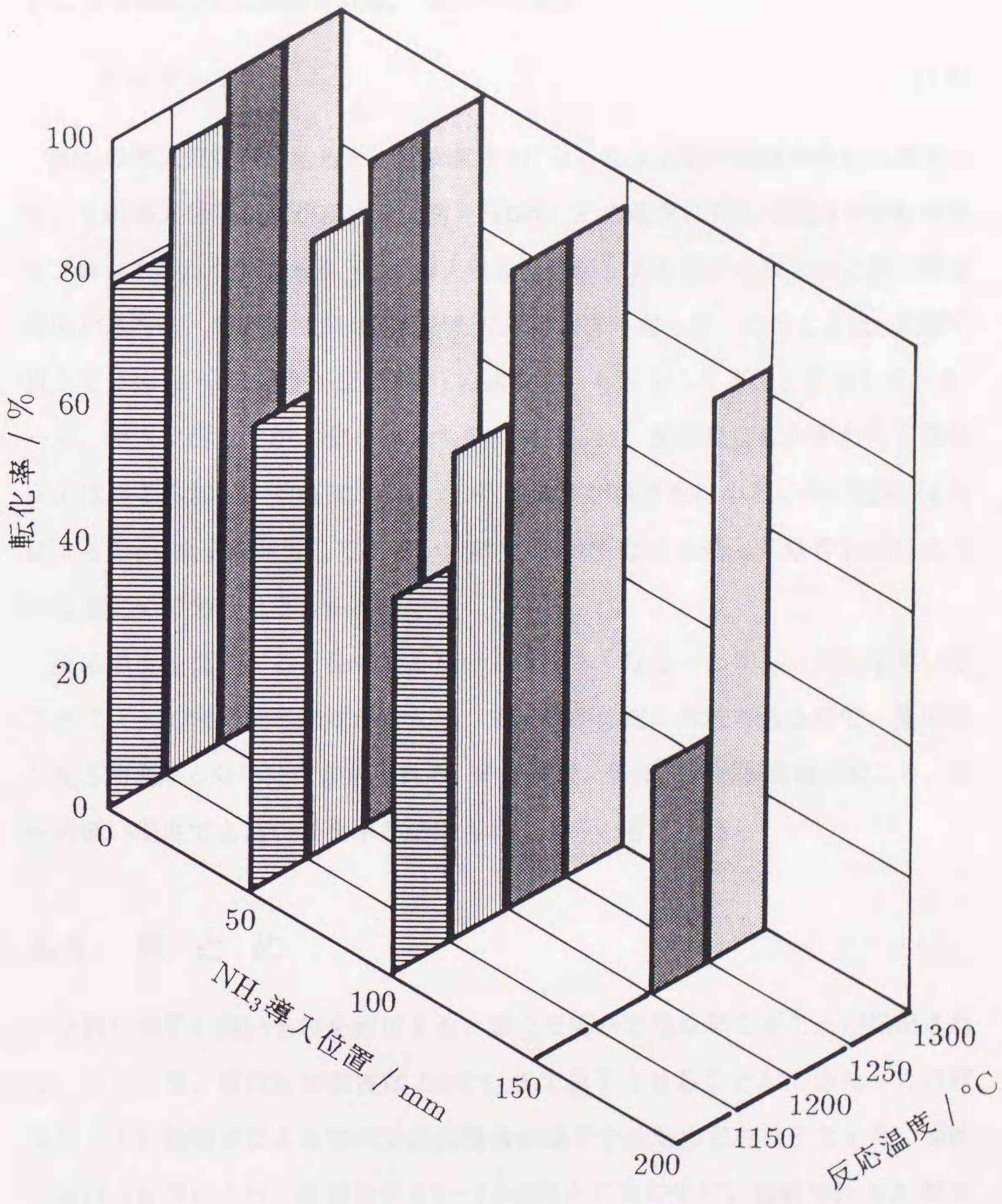


図 4–9　　転化率と NH_3導入位置との関係.

NH_3濃度は 5vol%. 縦軸は反応温度帯の中心位置までの距離（図 4–3中の x）.

子となる前に Al と反応すれば，AlN が生成する．

$$Al + N \rightarrow AlN \tag{4.6}$$

NH_3の導入位置を変えると，前章図 3–4に示した反応器内温度分布にしたがって，その導入位置温度が変わる．**図 4–10**は，その温度に対して図 4–9の転化率をプロットしたものである．NH_3導入位置温度がおよそ 720°C 以上のときに窒化反応が進行し，反応温度が高いほど転化率は大きくなった．このことは，720°C 以上で反応 (4.6) の速度が反応 (4.5) の速度よりも大きくなることを示している．一方，導入位置温度が 720°C よりも低い場合には，反応温度にかかわらず窒化反応は起こらない．これは，反応 (4.6) の速度が相対的に小さいので反応 (4.5) によって N 原子が消失してしまい，結果的に N_2だけを使った場合と同じことになるためであると考えられる．

反応温度を低くすると発生する熱応力は小さくなる．しかし，NH_3を用いることによって窒化反応速度が増大し，AlN 層が急速に形成されるので，熱応力が反応初期から効率的に蓄積される．その結果，爆発的崩壊が容易に起こり，比較的低い温度でも高い転化率が達成されたものと考えられる．

4.4　ま と め

原料に純度の高いものを使用すると窒化反応が容易に起こることが見出された．その結果，窒化反応温度は 1450°C まで低下させることができた．この理由は，不純物酸素による窒化反応の阻害が減少するためであると考えた．高純度原料の使用により，酸素量が 0.9～1.2wt%と非常に少ない高純度の AlN 粉末が合成できた．

反応ガスとして NH_3/N_2混合ガスを使用すると窒化反応温度は 1250°C まで下げることができた．この温度は同様の空塔速度で N_2だけを使用する場合よりも 300°C 以上低い温度であった．この理由は，NH_3によって AlN 層の形成が促進されるために，AlN 層の崩壊が容易になるためであると考えた．

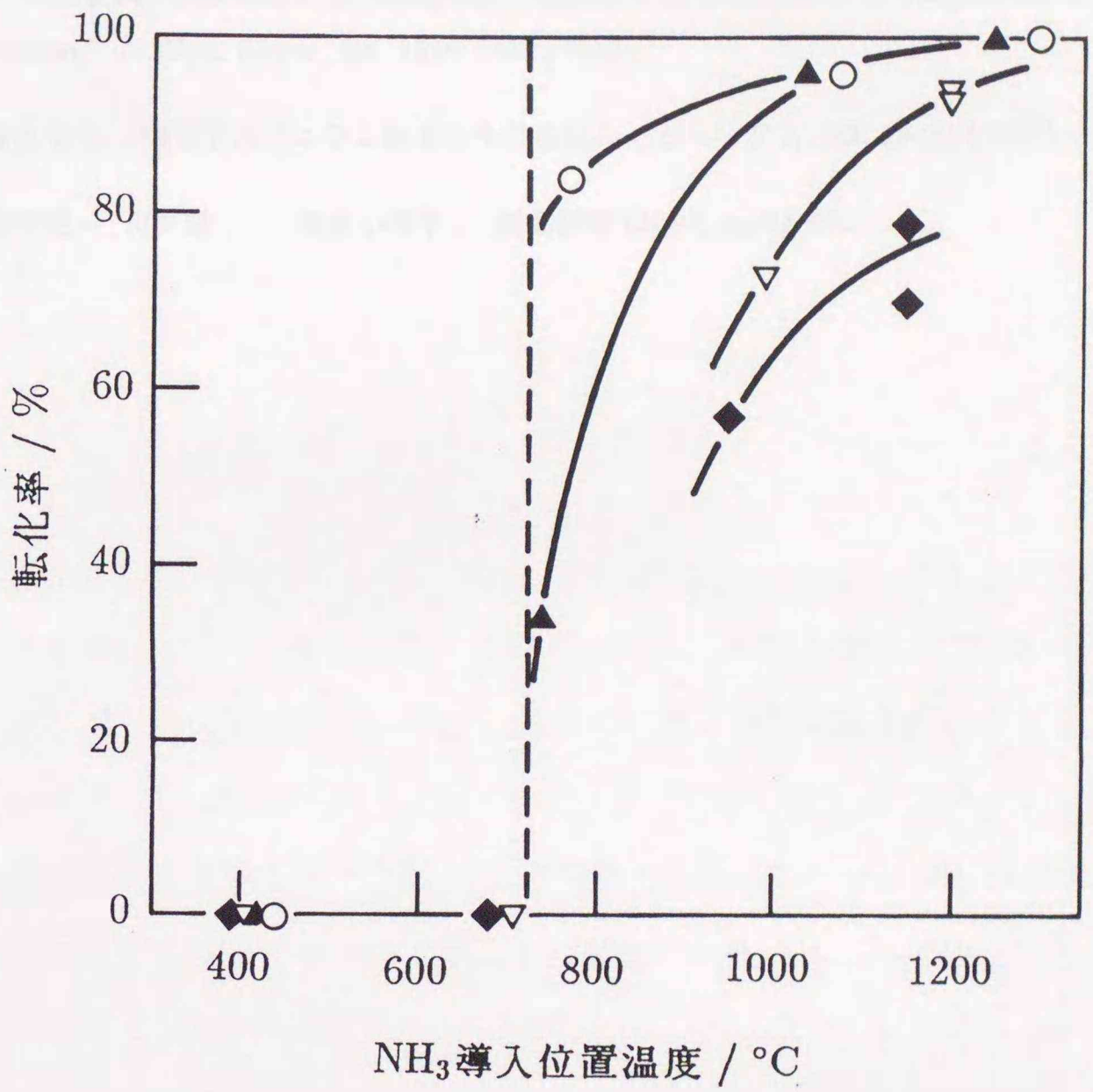


図 4–10　転化率に及ぼす NH_3導入位置温度の影響.

NH_3濃度は 5vol%. 反応温度はそれぞれ○：1300, ▲：1250, ▽：1200, ◆：1150°C.

参考文献

[1] 倉本信行, 谷口人文, 沼田吉彦, 麻生 功: “透光性 AlN の焼結過程と AlN 焼結体の熱伝導率に及ぼす不純物の影響,” 窯業協会誌, **93**, 517–522 (1985).

[2] P. Sthapitanonda and J. L. Margrave: “Kinetics of Nitridation of Magnesium and Aluminum,” *J. Phys. Chem.*, **60**, 1628–1633 (1956).

[3] 倉本信行: “窒化アルミニウム粉末とその現状,” セラミックス, **22**, 29–34 (1987).

[4] 田中虔一, 田丸謙二: 「触媒の科学」, 産業図書 (1988) pp.68–69.

第 5 章

浮上式流動層 CVD による AlN/SiC 系複合粉末の合成

5.1 はじめに

第 2章から第 4章までは，単一相の AlN 微粉末の合成を目的として気相反応法と浮上窒化法について検討し，それぞれが工業的製造法として利用可能であることを述べた．ところで，これらの手法は単成分の微粉末だけでなく，複合粉末の合成への応用も可能である．すなわち，第 3章と第 4章で確立した浮上式流動層の手法を利用して一方の成分を流動化させ，もう一方の成分を第 2章で確立した気相反応法によって合成して，複合粉末を得る．このような手法は一般に流動層 CVD と呼ばれる．

流動層 CVD は粒子のコーティングのために開発され，研究されてきた方法である．層粒子と同じ物質を気相合成する場合には粒子の成長が起こり，異なる場合には複合粒子が合成される．この手法を用いることの利点は，陽イオンも陰イオンも違う 4 元系複合粉末を作製できることである．すなわち，物質の組み合わせの自由度が大きく，ほとんどすべての系について複合化が可能である．とくに，非酸化物を用いるときは機械的混合の代替法として有用である．

これまでの流動層 CVD に関する研究は 100μm から 1mm の粒体のコーティングや成長を目的として行われており [1]–[5]，数μm 以下の微粒子間での複合に関する報告は見当たらない．これは，そのような微粒子の流動化はきわめて困難である [6, 7] と考えられてきたためであろう．浮上式流動層は微粉末を流

動化できる手法であり，微粉末を扱う流動層 CVD への応用も可能であると思われる．そこで本章では，SiC 微粉末を浮上式流動層によって流動化させ，気相反応法によって AlN 微粉末を析出させる浮上式流動層 CVD を試みた．ここで得られる AlN/SiC 系複合粉末は，第 1章で述べたような耐熱構造材料の原料となるものである．

5.2　実　　験

5.2.1　原　　料

原料の SiC 粉末は純度>99%，平均粒径 0.15μm，β型（三井東圧製），$AlCl_3$は純度 98.0%（和光純薬工業製），NH_3は純度 99.999%（住友精化製），N_2は 99.999%（テイサン製）のものをそれぞれ用いた．

5.2.2　合　　成

実験装置の概略を図 **5–1**に示す．反応器としては内径 42mm，長さ 800mm のムライト管を用い，垂直に設置した．層粒子となる SiC 粉末はホッパから浮上部へと連続的に供給し，NH_3/N_2混合ガスによって反応器へと浮上させた．第 3 章および第 4章で行った浮上窒化装置の浮上部には撹拌子が設置されていたが，そこに付着する SiC 粒子が浮上部の内壁を摩耗するのを防ぐためにそれは取り外した．$AlCl_3$は反応器外で 150～200°C に加熱して昇華させ，N_2ガスをキャリアとして反応器中心の最高温度部へ供給した．合成条件は，温度 800～1100°C，浮上用 NH_3/N_2混合ガス流量 900～2500$cm^3 \cdot min^{-1}$（室温基準），浮上用混合ガス中の NH_3濃度 40vol%，$AlCl_3$キャリアガス流量 100～400$cm^3 \cdot min^{-1}$（室温基準），$AlCl_3$昇華速度 0.6～2.4mmol·min^{-1}とした．回収された複合粉末は N_2気流中，500°C で 3h 加熱し，副生成物の NH_4Cl を除去した．

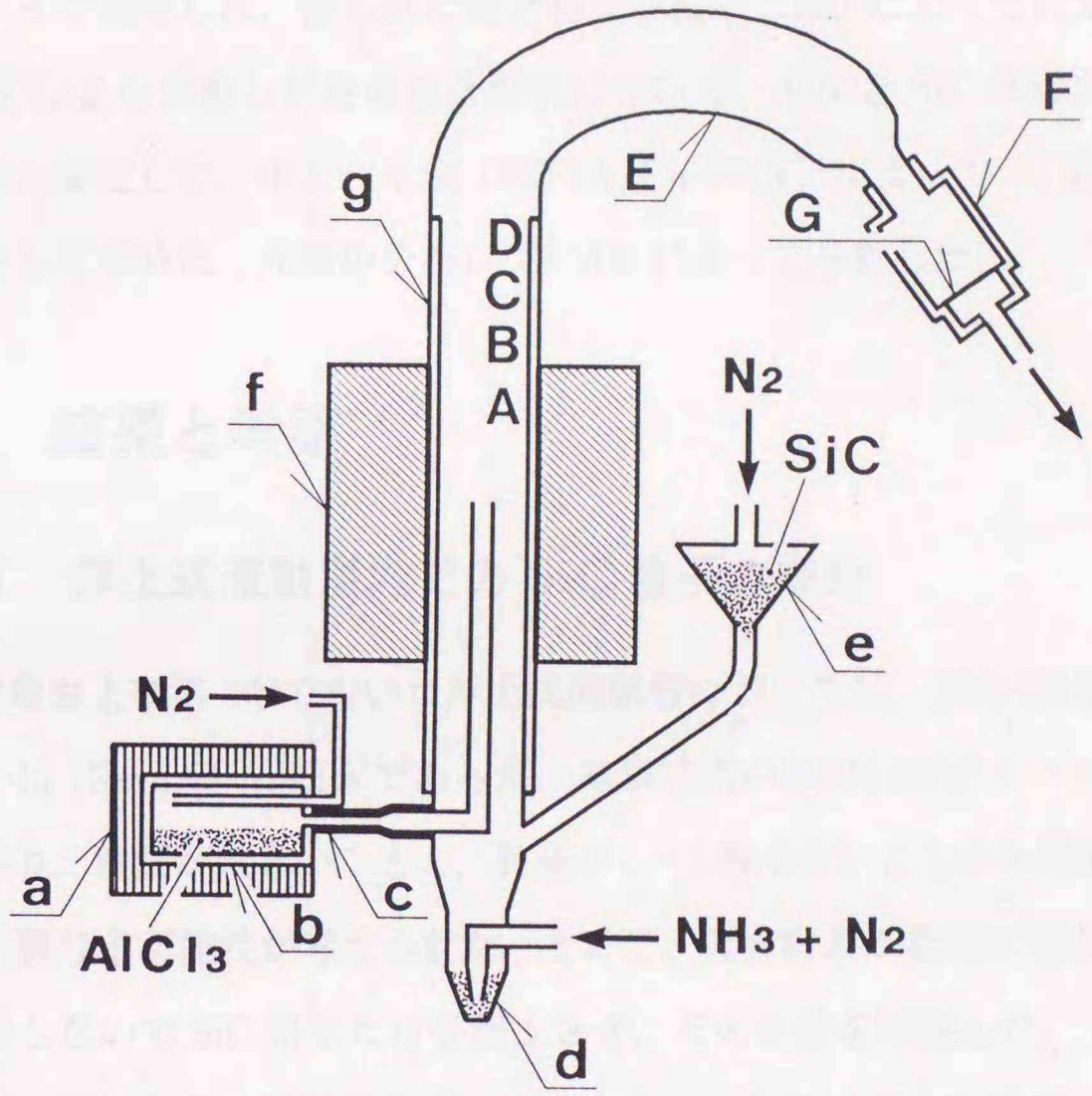


図 5–1　実験装置の概略図.

A～D:反応器壁，E:連結管，F:捕集器，G:濾紙.

a:マントルヒーター，b:耐熱ガラス容器，c:リボンヒーター，d:浮上部，e:ホッパ，

f:電気炉，g:反応器.

5.2.3　評　　価

浮上前後の SiC 粉末および合成された AlN 粉末の粒径分布は遠心沈降光透過法によって測定した．得られた複合粉末の相は XRD によって同定した．複合比は NH_4Cl を分離した後の複合粉末について，AlN と SiC だけから構成されるものと仮定して，キレート法（EDTA/Cu-PAN）によって Al 濃度を滴定し，概数として求めた．元素の分布は EPMA によって分析した．

5.3　結果と考察

5.3.1　浮上式流動層内での SiC 粒子の挙動

第 3章および第 4章で用いた浮上式流動層においては，層粒子は平均粒径 7.4 あるいは 15μm の Al 粉末であった．本章で用いたのはサブミクロンの SiC 粉末であり，密度が大きいことと，粒径が 1〜2 桁小さいことから流動層内部での挙動が異なる可能性が考えられた．そこで，複合粉末の合成に先立って，$AlCl_3$ を供給しないで SiC 粉末だけを浮上させ，その挙動を観察した．

まず，ムライト管の代りにガラス管を用い，SiC 粉末を室温で N_2ガスによって浮上させた．その結果，層粒子は第 3章で述べたと同様に，層内での高さによって異なる挙動を示すことが確認された．**図 5–2**に SiC 粒子の挙動の模式図を示した．領域 I は濃厚相を示しており，ここでは粒子は激しい撹拌状態にあった．領域 II は希薄相で，ここではかなりの粒子が器壁へ付着する様子が観察された．器壁に付着した粒子は次第に凝集し，領域 I に落下した．領域 III では，粒子は安定な層流を維持して浮上した．

領域 II と III の境界は 3章 3.3.2節で説明した TDH に相当すると考えられる．TDH よりも高い位置では粒子濃度および輸送速度が一定となることが知られている [8]．領域 III でのガス Reynolds 数は流量 900〜2500$cm^3 \cdot min^{-1}$のとき $Re = 30$〜79 であり，実験条件の全範囲にわたってガス流れは層流である．すなわち，径方向への物質移動は起こらないものと考えられ，実際に粒子間の衝

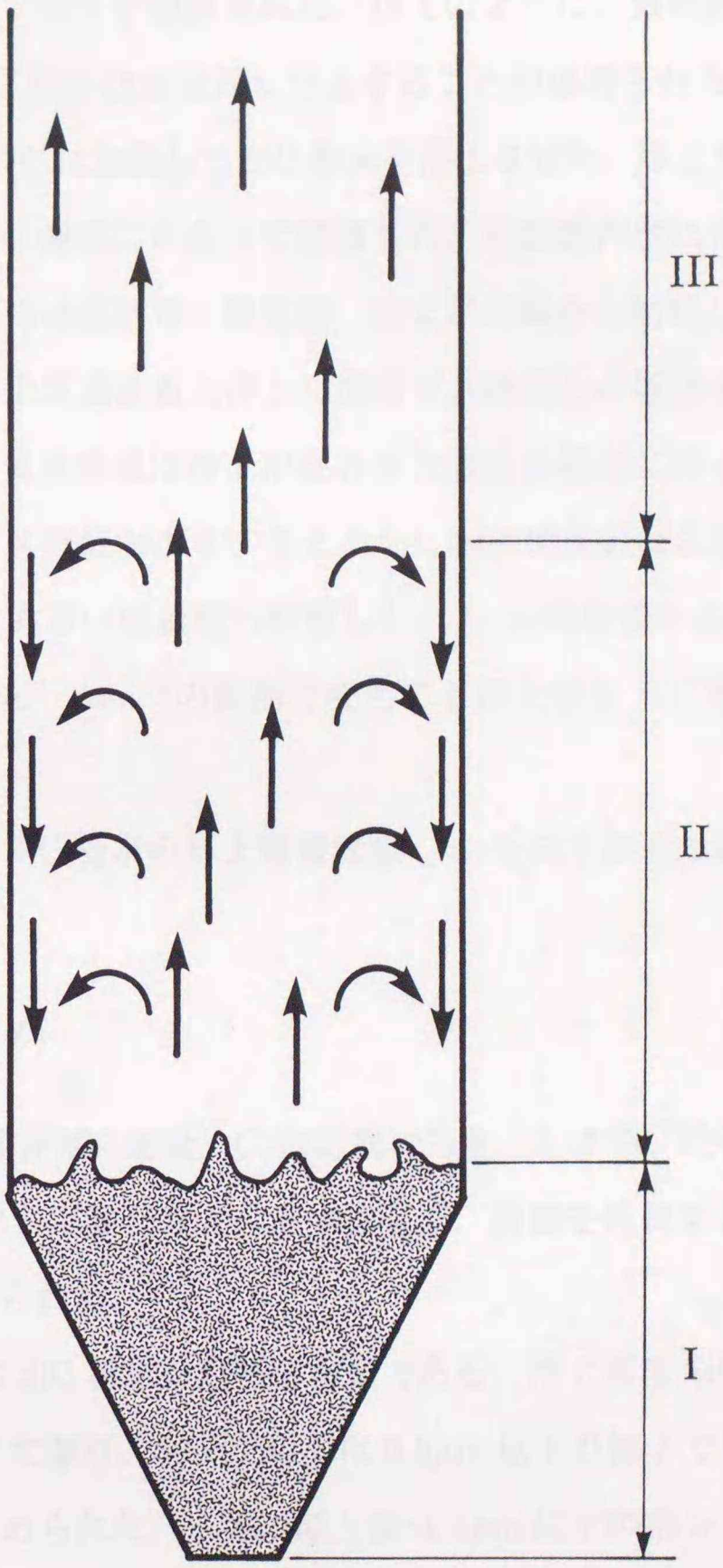


図 5–2　SiC 粒子の挙動の模式図.

矢印は SiC 粒子の運動方向を示す. I : 濃厚相, II 以上 : 希薄相, III 以上 : フリーボード.

突はほとんど起こらない様子が観察された．以上のように，気相反応と複合が行われる領域 III で SiC 粒子は安定的に浮上することが確認された．

次に，反応器を 1100°C に加熱して SiC 粉末を浮上させた．浮上した SiC 粉末のほとんどは連結管から濾紙にわたって沈積した．反応器内壁に付着した量はわずかであった．**図 5–3**は連結管，捕集器，および濾紙から回収した SiC 粉末の重量を基に求めた浮上質量流量と浮上用混合ガス流量との関係を図示したものである．SiC 粉末の質量流量は浮上用混合ガス流量の増加に伴って直線的に増加した．しかし，ガス流量が小さすぎると SiC 粉末は反応器上部には到達しないで浮上部へ落下，あるいは器壁へ付着した．$AlCl_3$供給管から供給する N_2 ガス流量を 200〜400$cm^3 \cdot min^{-1}$の範囲で変えても浮上する SiC 粉末の重量には影響しなかった．

これらの結果から，SiC 粉末の浮上質量流量 Q_{SiC}を以下の式で表すことができる．

$$Q_{SiC} = C_1(Q_f - L) \tag{5.1}$$

ここで，Q_fは浮上用混合ガス流量，C_1は定数である．L は SiC 粒子が反応器上部に到達するための浮上用混合ガスの最小流量で，直線を外挿することにより 600$cm^3 \cdot min^{-1}$と求められた．

図 5–4は浮上前後の SiC 粉末の粒径分布図である．浮上前の SiC 粉末は微細で狭い粒径分布を有しており，80wt%以上は 0.5μm 以下の粒子であった．メジアン径は 0.26μm と求められた．一方，浮上後は 1μm 以下の割合が減少し，分布の鋭いピークが約 5μm 付近に移動した．メジアン径は 4.7μm と求められた．このことは浮上中に凝集が進行するけれども，浮上式流動層によって約 5μm の凝集体を浮上させることが可能であることを示している．この凝集体の大きさは通常の流動層に比べると 10 分の 1 以下の値である．

このように，浮上式流動層では通常の流動層よりも微細な粒子あるいは凝集粒子を浮上させることができる．これは粒子が互いに衝突して凝集する場である濃厚相での滞留時間が短いためである．

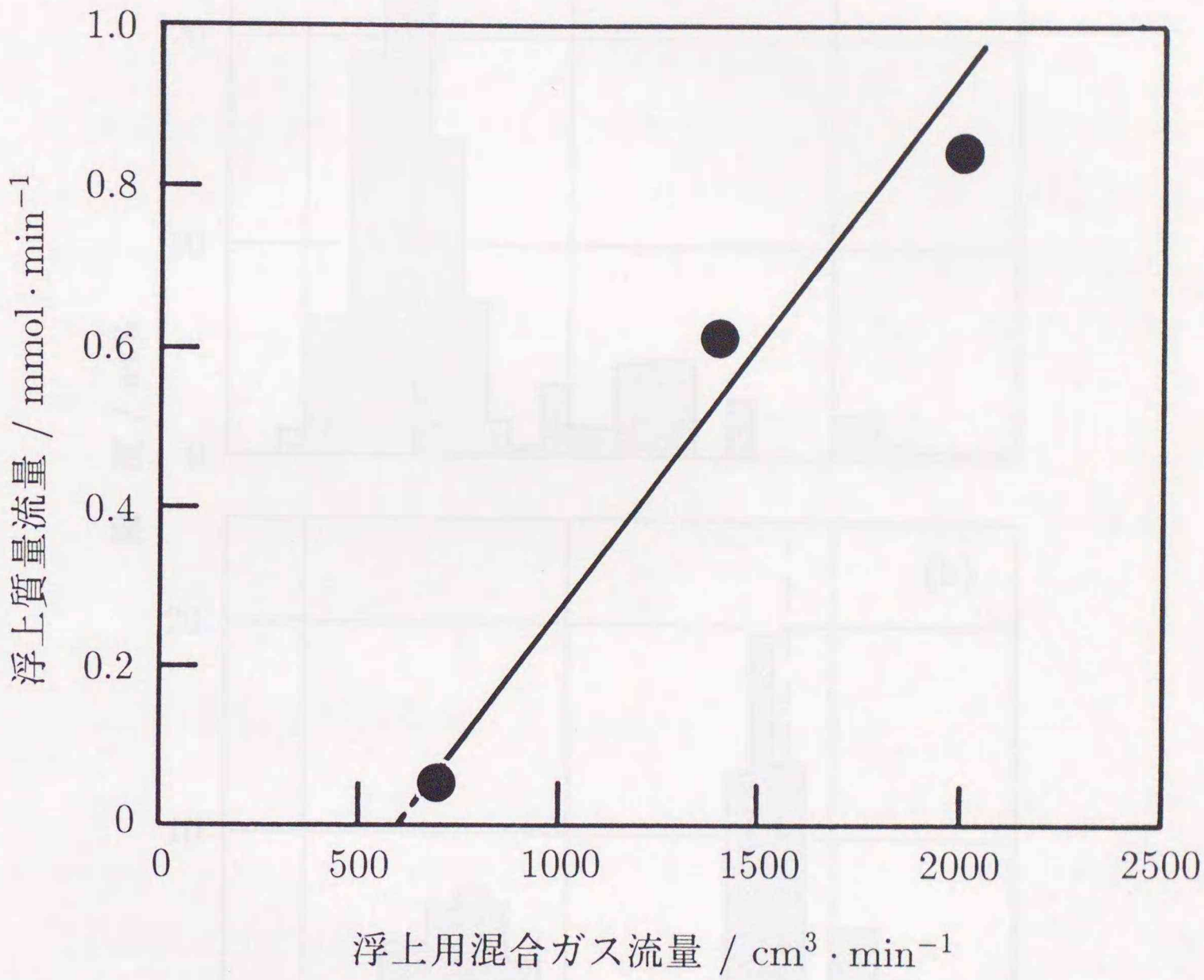


図 5–3　浮上用混合ガス流量による SiC 粉末の浮上質量流量の変化.

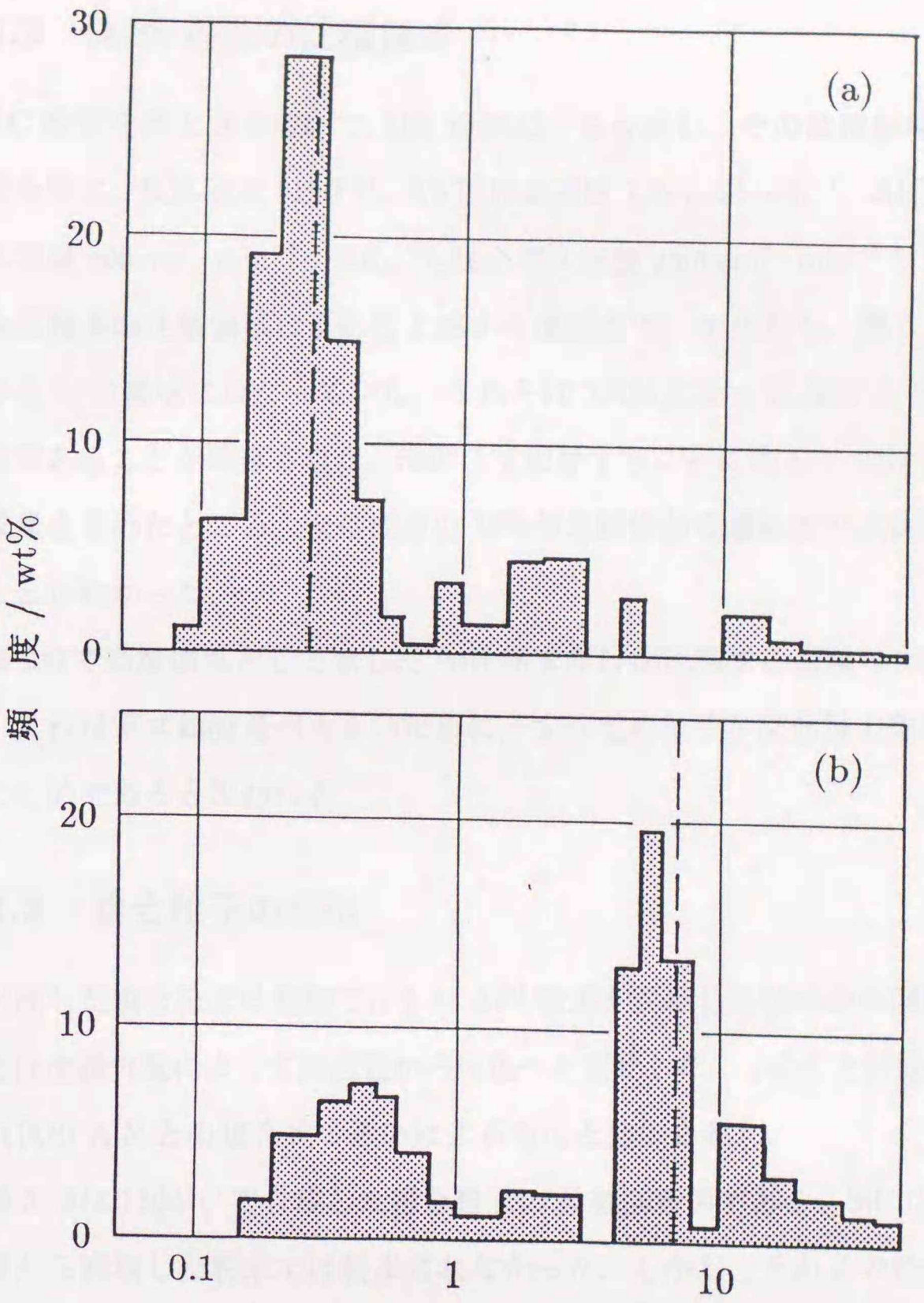


図 5–4　浮上前後の SiC 粉末の粒径分布図.

(a) 浮上前, (b) 浮上後. 浮上用混合ガス流量は 1200$cm^3 \cdot min^{-1}$. 破線はそれぞれのメジアン径 (a) 0.26, (b) 4.7μm を表す.

5.3.2　AlN 粉末の沈積領域

SiC 粉末を浮上させないで AlN 粉末だけを合成し，その沈積領域を調べた．合成条件は，反応温度 1100°C，$AlCl_3$昇華速度 2.4mmol·min^{-1}，$AlCl_3$キャリアガス流量 400cm$^3\cdot$min^{-1}，NH_3/N_2混合ガス流量 2500cm$^3\cdot$min^{-1}とした．

生成粉末の沈積領域は反応器上部から濾紙まで，すなわち，図 5–1における A から G の領域にわたっていた．これらは XRD によって AlN と NH_4Cl の混合物であることが確認された．500°C で加熱することによって AlN を単離して生成量を求めたところ，全生成量の 70%が連結管から濾紙までの範囲に沈積することがわかった．

第 2章で高温領域として示した AlN 粉末だけが沈積する領域は存在しなかった．これはガス総流量が大きいために，すべての粒子が反応器上部まで輸送されたためであると思われる．

5.3.3　複合粒子の構造

生成した複合粉末は前節で示した AlN 粉末が沈積した領域から回収した．その色は沈積位置によって灰白色から灰色へと変化した．このことは緑灰色の SiC と白色の AlN との複合比の違いによるものと推測された．

図 5–5は 1100°C で合成した複合粉末の X 線回折図である．SiC は A と G の位置から回収した粉末では検出されなかった．しかし，それらの色は灰色だったので，SiC が少量含まれていたものと考えられる．C から F までの位置から回収した粉末ついては，AlN と SiC の回折強度比に有意差は認められなかった．また，滴定によっても複合比に有意差は認められず，沈積位置によって複合比は変動しないことを確認した．これ以降は捕集器壁から回収した複合粉末について記述する．

複合の様子を知るために EPMA により元素の分布を調べた．ただし，個々の微細な粒子の元素分析は EPMA の分解能では不可能であるので，10μm 程度に凝集した複合粒子について分析した．AlN 含有率 58mol%の試料についての結

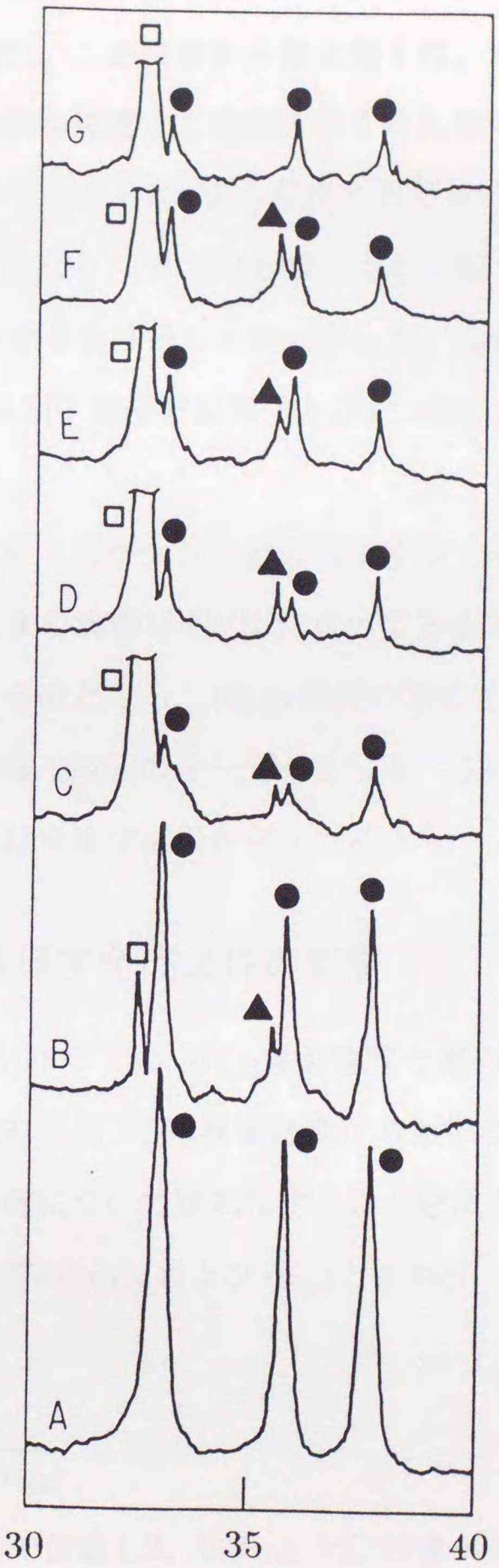


図 5–5　複合粉末の X 線回折図.

合成条件は温度 1100°C，浮上用混合ガス流量 1200cm^3 · min^{-1}．図中の記号は複合粉末が沈積した位置（図 5–1参照）を示す．●: AlN，▲: SiC，□: NH_4Cl.

果を図 **5–6**に示す．Si の信号は複合粒子の中心ほど強く，Al は複合粒子全体からほぼ一様に検出された．この結果から複合粒子は，SiC 粒子が凝集して核を形成し，AlN がその表面を被覆する構造を有するものであると考えることができる．Si が検出される粒子からは Al も検出されており，すべての SiC 粒子は AlN と複合していた．ただし，Al だけが検出される粒子が認められ，SiC と複合していない AlN 粒子が存在することがわかった．これらは均一核生成によって生成した AlN 粒子が SiC 粒子と衝突する前に AlN 粒子間で凝集して形成されたものと考えられる．

分散の均一性は凝集粒子径が大きいほど低下する．上述したように，浮上式流動層を利用すれば従来の流動層 CVD に比べて分散の均一性が高い複合粉末を得ることができる．今のところ，10μm 程度の凝集粒子が必ず含まれるので，分散の均一性のレベルも 10μm のオーダーとなる．このオーダーのレベルが許容される応用に対しては本法の適用が可能であろう．

5.3.4　複合比に及ぼす合成条件の影響

図 **5–7**に合成温度 1100°C での $AlCl_3$昇華速度と複合粉末中の AlN 含有率との関係を示す．AlN 含有率は $AlCl_3$昇華速度が増加するにつれて増大した．

ここで，複合比の制御について定式化することを試みる．複合粉末中の AlN と SiC のモル数をそれぞれ m_{AlN}および m_{SiC}とすれば，AlN 含有率 X_{AlN}は次のように定義される．

$$X_{AlN} = \frac{m_{AlN}}{m_{AlN} + m_{SiC}} \tag{5.2}$$

流量 Q_{AlCl_3}および Q_{SiC}で供給した $AlCl_3$と SiC のすべてが複合粉末の生成のために消費されることはなく，必ずある程度の損失が起こる．損失の原因としては反応器壁への SiC 粒子の付着や $AlCl_3$供給口へのバルク状 AlN 結晶の析出などが考えられる．これらの損失を考慮して，効率η_{AlCl_3}およびη_{SiC}を導入するとそれぞれのモル数は次のように表される．

$$m_{AlCl_3} = \eta_{AlCl_3} Q_{AlCl_3} \tag{5.3}$$

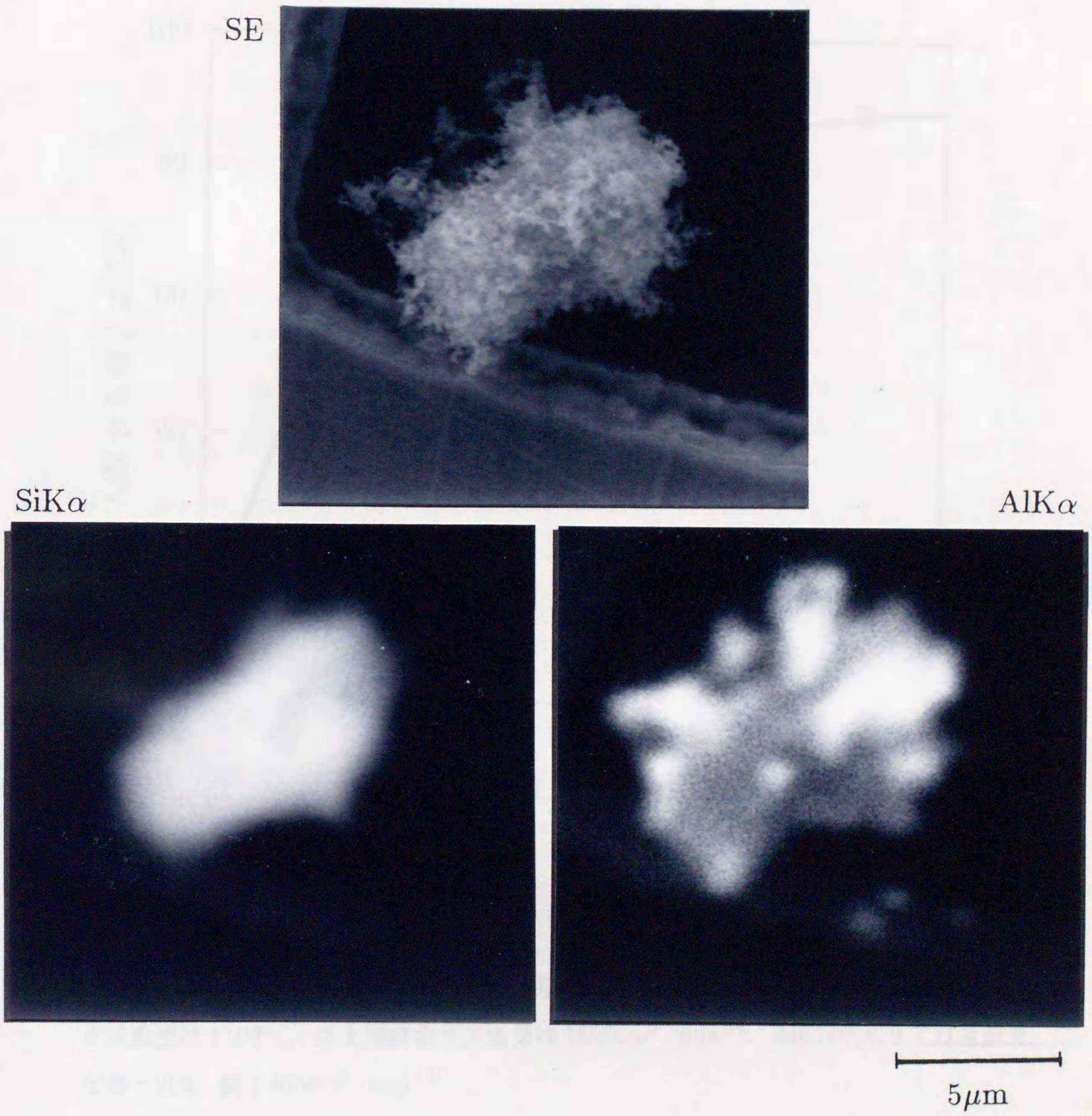


図 5–6　　AlN を 58mol%含む複合粉末の EPMA.

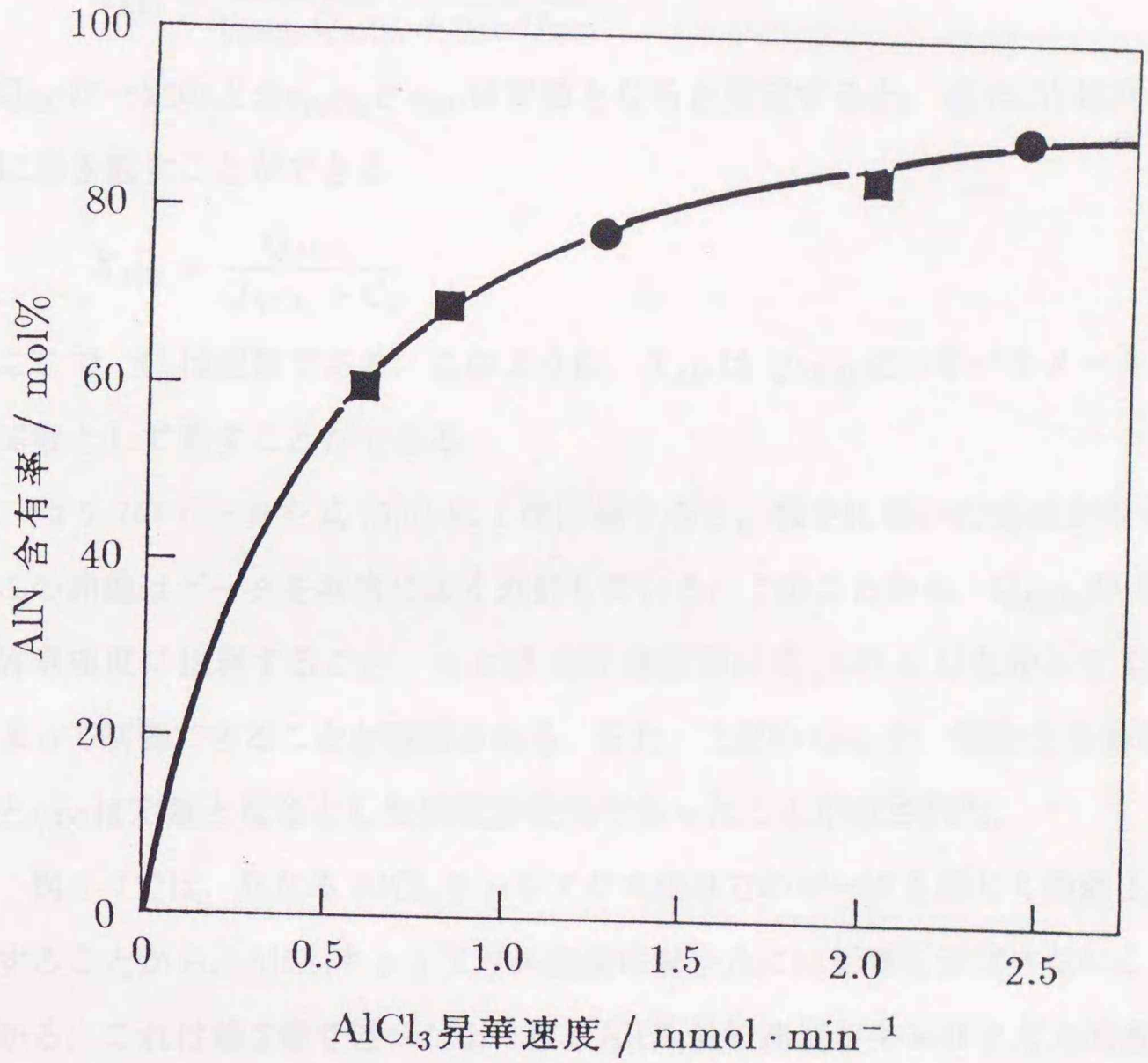


図 5–7　$AlCl_3$昇華速度による複合比の変化.

合成温度は 1100°C，浮上用混合ガス流量は 1500$cm^3 \cdot min^{-1}$．$AlCl_3$キャリアガス流量は●：200，■：400$cm^3 \cdot min^{-1}$.

$$m_{\mathrm{SiC}} = \eta_{\mathrm{SiC}} Q_{\mathrm{SiC}} \tag{5.4}$$

したがって，式 (5.2) は次のように書き直すことができる．

$$X_{\mathrm{AlN}} = \frac{\eta_{\mathrm{AlCl_3}} Q_{\mathrm{AlCl_3}}}{\eta_{\mathrm{AlCl_3}} Q_{\mathrm{AlCl_3}} + \eta_{\mathrm{SiC}} Q_{\mathrm{SiC}}} \tag{5.5}$$

Q_{SiC}が一定のとき$\eta_{\mathrm{AlCl_3}}$とη_{SiC}は定数となると仮定すると，式 (5.5) は次のように書き直すことができる．

$$X_{\mathrm{AlN}} = \frac{Q_{\mathrm{AlCl_3}}}{Q_{\mathrm{AlCl_3}} + \mathrm{C}_2} \tag{5.6}$$

ここで，C_2は定数である．このように，X_{AlN}は$Q_{\mathrm{AlCl_3}}$だけをパラメータとする関数として表すことができる．

図 5–7のデータを式 (5.6) に 1 次回帰すると，図中に描いた曲線が得られた．この曲線はデータを非常によく近似している．このことから，$Q_{\mathrm{AlCl_3}}$が$\mathrm{AlCl_3}$の昇華速度に比例すること，および AlN 含有率は式 (5.6) にしたがって$Q_{\mathrm{AlCl_3}}$によって制御できることが確認される．また，上記のQ_{SiC}が一定のとき効率$\eta_{\mathrm{AlCl_3}}$とη_{SiC}は定数となるとした仮定が妥当であったことが示された．

図 5–7では，異なる$\mathrm{AlCl_3}$キャリアガス流量でのデータも同じく曲線上に位置することから，$\mathrm{AlCl_3}$キャリアガス流量は複合比には影響を及ぼさないことがわかる．これは第 2章で述べたように，$\mathrm{AlCl_3}$供給速度がキャリアガス流量によって影響されないためであろう．

図 5–8に合成温度 1100°C，$\mathrm{AlCl_3}$供給速度 1.3mmol·min^{-1}での浮上用混合ガス流量と複合粉末中の AlN 含有率との関係を示す．AlN 含有率は浮上用混合ガス流量が増加するにつれて減少した．この場合$Q_{\mathrm{AlCl_3}}$は一定なので，次の式が導かれる．

$$X_{\mathrm{AlN}} = \frac{\mathrm{C}_3}{(Q_f - L) + \mathrm{C}_3} \tag{5.7}$$

ここで，C_3は定数である．このように，X_{AlN}はQ_fだけをパラメータとする関数としても表すことができる．図 5–8のデータを式 (5.7) に 1 次回帰すると図中に描いた曲線が得られ，AlN 含有率は式 (5.7) にしたがってQ_fによって制御できることが確認された．

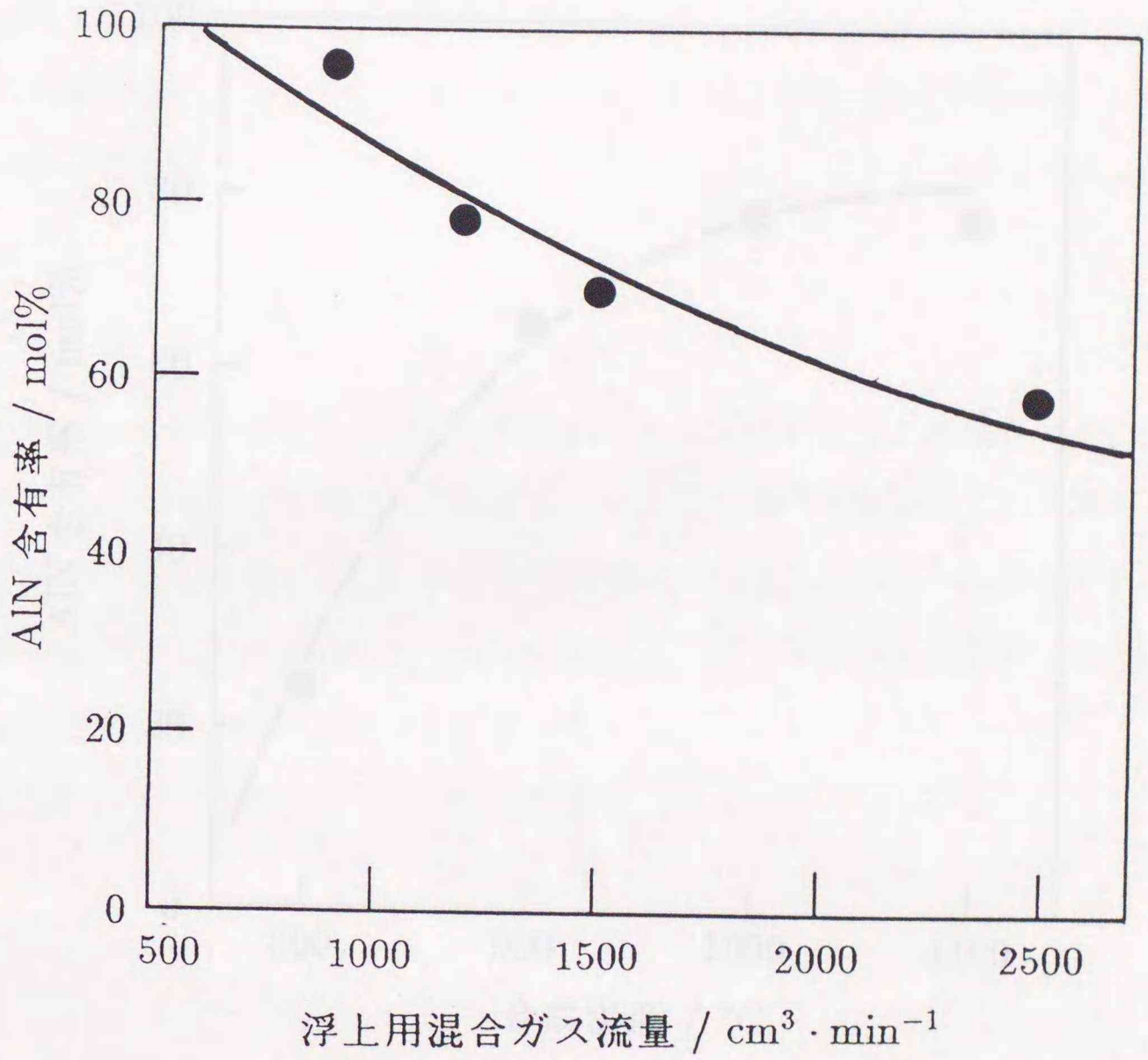


図 5–8　浮上用混合ガス流量による複合比の変化.

合成温度は 1100°C，$AlCl_3$供給速度は 1.3mmol·min^{-1}.

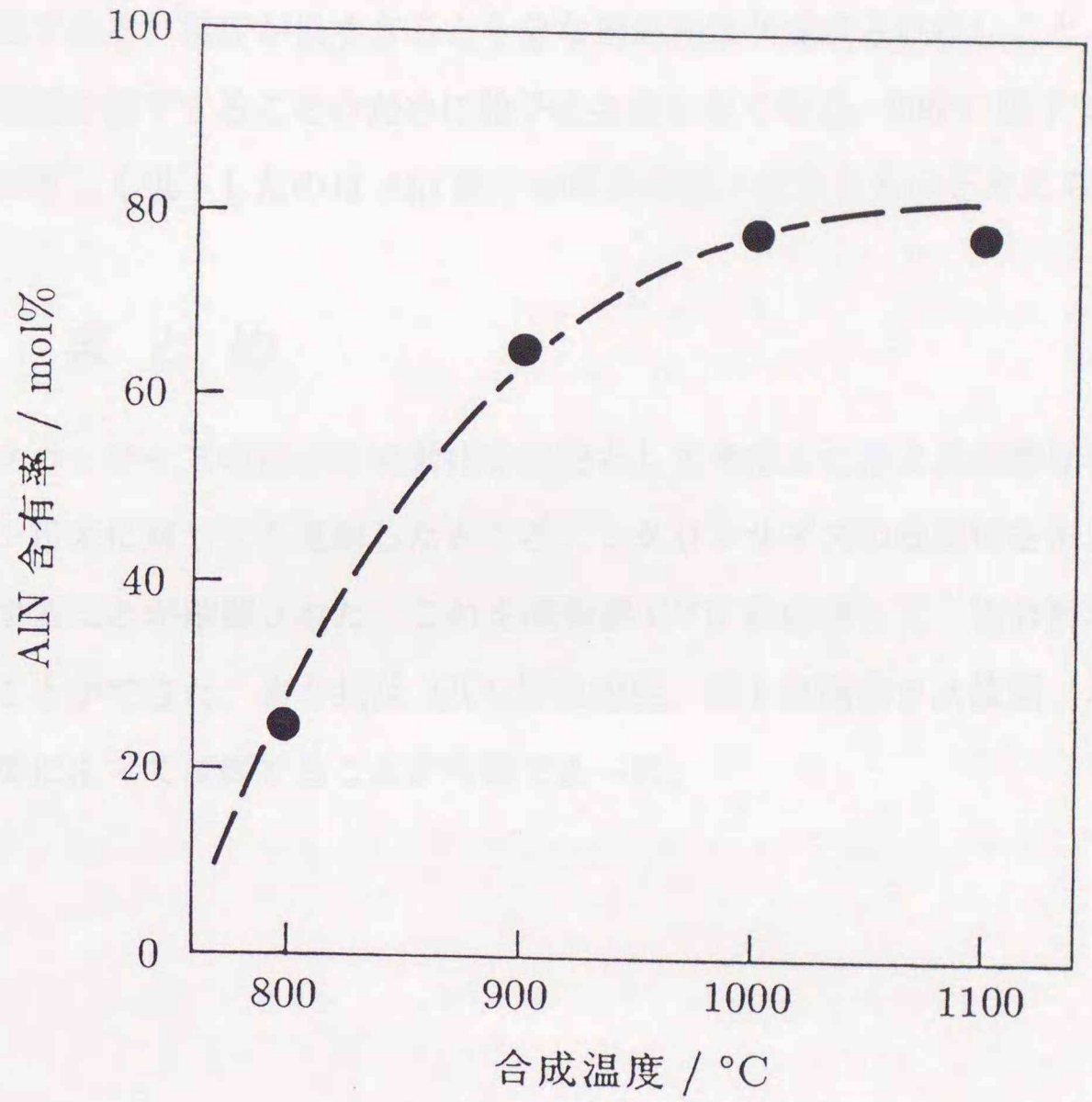


図 5–9　合成温度による複合比の変化.

$AlCl_3$供給速度は 1.3mmol·min^{-1}, 浮上用混合ガス流量は 1500cm^3 · min^{-1}.

図 5–9に合成温度と複合粉末中の AlN 含有率との関係を示す．AlN 含有率は 1000°C 以上では 79%であったものが，温度の低下と共に減少し，800°C では 25%となった．第 2章で述べたように，気相反応による均一核生成は温度に非常に敏感である．温度が低すぎると十分な過飽和度が達成されないこと，および反応速度が低下することのために粒子は生成しなくなる．900°C 以下で AlN 含有率が著しく低下したのは AlN 粒子の収率の低下によるものと考えられる．

5.4　ま と め

ミクロンサイズの粒子の流動化を目的として考案した浮上式流動層をサブミクロン粉末に対しても適用したところ，ミクロンサイズの凝集体を形成して流動化することが確認された．これを流動層 CVD に応用して，複合粉末を合成することができた．複合比は $AlCl_3$昇華速度，浮上用混合ガス流量，および合成温度によって制御することが可能であった．

参考文献

[1] J. C. Bokros: "The Structure of Pyrolytic Carbon Deposited in a Fluidized Bed," *Carbon*, **3**, 17–29 (1965).

[2] K. Ikawa and K. Iwamoto: "Coating Microspheres with Zirconium Carbide–Carbon Composites by the Methylene Dichloride Process," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **81**, 403–406 (1973).

[3] C. H. Hollabaugh, R. D. Reiswig, P. Wagner, L. A. Wahman and R. W. White: "A New Method for Coating Microspheres with Zirconium Carbide and Zirconium Carbide–Carbon Graded Coats," *J. Nucl. Mater.*, **57**, 325–332 (1975).

[4] P. Wagner, L. A. Wahman, R. W. White, C. H. Hollabaugh and R. D. Reiswig: "Factors Influencing the Chemical Vapor Deposition on ZrC," *ibid.*, **62**, 221–228 (1976).

[5] 小島紀徳, 古澤健彦: "多結晶シリコン製造への流動層の応用," 化学工学, **51**, 217–223 (1987).

[6] D. Geldart: "Types of Gas Fluidization," *Powder Technol.*, **7**, 285–292 (1973).

[7] D. Geldart, N. Harnby and A. C. Wong: "Fluidization of Cohesive Powders," *ibid.*, **37**, 25–37 (1984).

[8] 鞭 巌, 森 滋勝, 堀尾正靱: 「流動層の反応工学」, 培風館 (1984) p.138.

第 6 章

気相反応法および浮上窒化法によって合成したAlN微粉末の焼結

6.1 はじめに

本章では，第2章で気相反応法によって合成したAlN粉末およびYN/AlN系複合粉末の焼結を行った．また，第4章で浮上窒化法によって合成したAlN粉末の焼結を行った．添加剤としてはAlNの焼結に対して最も一般的に用いられているY_2O_3を使用した．

AlN粉末中の不純物酸素は焼結過程でAl_2O_3に転化し，加えたY_2O_3と反応する．このときどの相が生成するかによってAlNの焼結挙動に違いが現れることが予測される．そこで，焼結用原料粉末中の不純物酸素量に応じてY_2O_3の添加量を変え，生成相を制御することにした．

得られた焼結体については生成相，微細構造，および熱伝導率を評価し，これらの結果から，各手法によって合成されたAlN粉末の特性とそれらの手法の優劣を考察した．

6.2 実　　験

6.2.1 焼結用原料 AlN 粉末

焼結用原料としては，気相反応法および浮上窒化法によって合成したAlN粉末をそれぞれ用いた．気相反応法の場合は，高温領域に沈積した酸素量5.3wt%の

ものを使用した．YN/AlN 系複合粉末は YCl_3蒸発温度 1100°C において合成した．浮上窒化法では，反応系に水分を故意に導入することによって酸素量を 0.9～1.7wt%の範囲で制御した．これらの AlN 粉末の合成条件と不純物酸素量を**表 6–1**に示す．比較のために，酸素量 1.0wt%の AlN 粉末（徳山曹達 (株)）も用いた．これは還元窒化法によって合成されており，市販品の中では最も純度が高い AlN 粉末のひとつとして評価されている．

添加剤としては純度 99.9%の Y_2O_3（平均粒径 0.5μm，信越化学工業製）を使用した．焼結雰囲気としては純度 99.9995%の N_2（テイサン製）を用いた．

6.2.2　焼　　結

AlN 粉末に 0～10wt%の Y_2O_3をメタノールを分散媒とし，メノウ乳鉢を用いて Ar 雰囲気中にて 30min 混合した後，200°C，約 1Pa の下で乾燥した．次いで，直径 10mm，高さ約 10mm の円柱状に成形し，黒鉛板上に置いて黒鉛炉に入れ，大気圧の N_2雰囲気中，1900°C で 2～32h，無加圧焼結した．さらに，浮上窒化法によって合成した AlN 粉末については加圧下での焼結を行い，圧力の効果を調べた．この場合，Y_2O_3を添加した AlN 粉末を直径 8mm，高さ約 10mm の円柱状に成形し，黒鉛製モールドに入れ，1900°C で 2h，30MPa の圧力下で焼結した．どの場合も，焼結炉内部に黒鉛を有するために，雰囲気は還元性であった．

6.2.3　Y_2O_3添加量

Y_2O_3添加量は用いる焼結用原料粉末ごとに，次のようにして決定した．

気相反応法によって合成した AlN 粉末の焼結では，Al_2O_3固溶体が生成する組成，液相線付近で液相と Al_2O_3固溶体が共存する組成，およびほとんどが液相となる $Y_3Al_5O_{12}$（$3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$，YAG）に近い組成について検討することにした．**図 6–1**に示す Al_2O_3–Y_2O_3系状態図 [1] 上で，焼結温度 1900°C でのこれらに対応する点として●印で示す 3 点を選択した．これらの Al_2O_3/Y_2O_3比と AlN 粉末の不純物酸素量 5.3wt%を比較することにより，必要な Y_2O_3量が求

表 6–1　焼結用原料 AlN 粉末の合成条件と特性.

気相反応法			
	反応温度	1100	°C
	$AlCl_3$供給速度	3	$mmol \cdot min^{-1}$
	NH_3ガス流量	400	$cm^3 \cdot min^{-1}$
	キャリアガス用 N_2ガス流量	400	$cm^3 \cdot min^{-1}$
	保護ガス用 N_2ガス流量	200	$cm^3 \cdot min^{-1}$
	酸素量	5.3	wt%
	平均粒径‡	0.18	μm
浮上窒化法			
	反応温度	1500	°C
	N_2ガス流量	1000	$cm^3 \cdot min^{-1}$
	酸素量	0.9～1.7	wt%
	平均粒径‡	0.35	μm
市販粉末（還元窒化法）			
	酸素量	1.0	wt%
	平均粒径‡	1.5	μm

‡平均粒径は遠心沈降光透過法によるメジアン径.

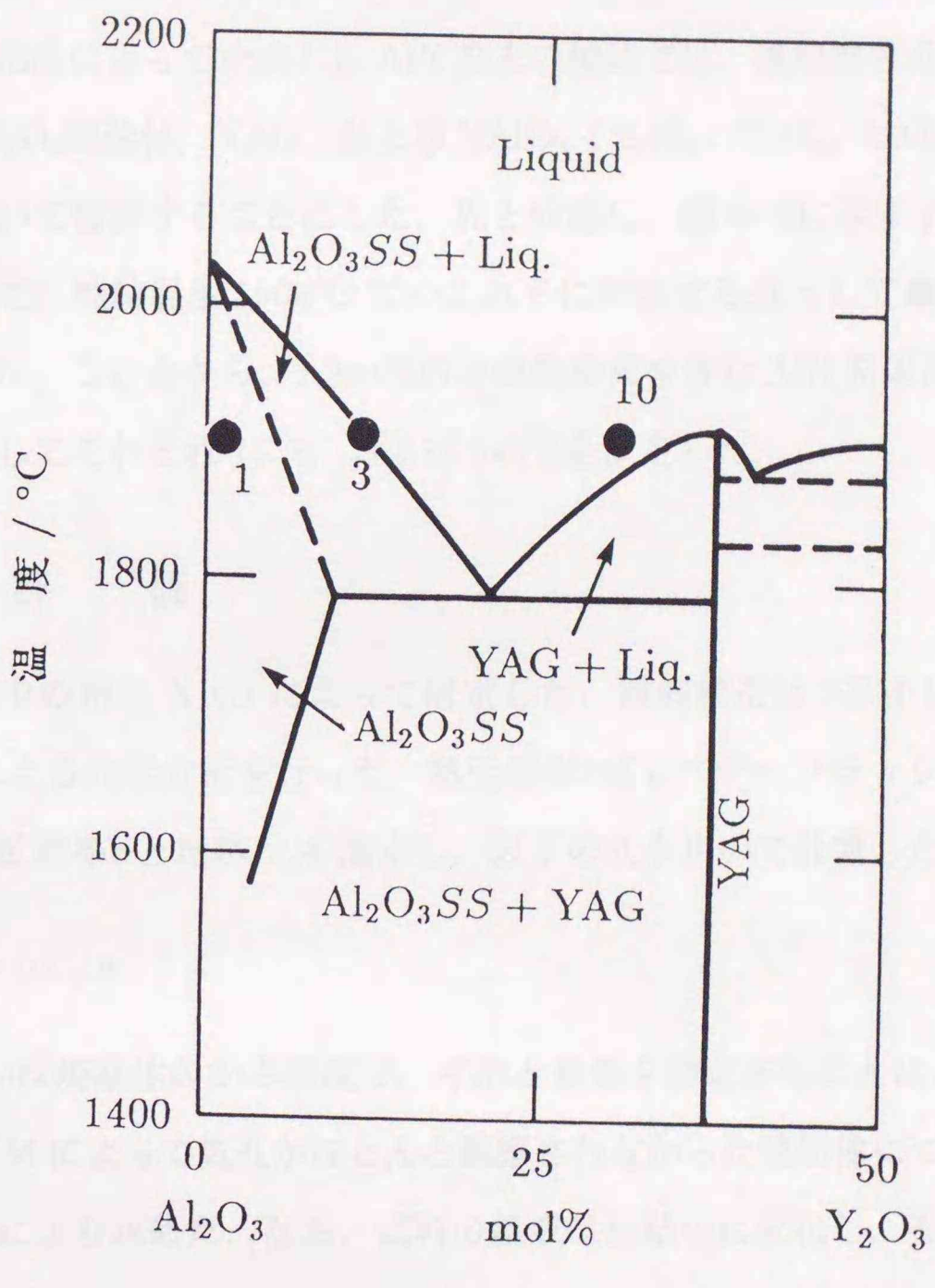


図 6–1　Al_2O_3–Y_2O_3系状態図.

図中の数値は Y_2O_3添加量/wt%.　YAG：$Y_3Al_5O_{12}$，SS：固溶体.

められる．さらに，AlN 粉末に対する重量比に換算することにより，Y_2O_3添加量はそれぞれ 1，3，および 10wt%と決定された．なお，この図での液相線温度の精度は±15°C である [2].

浮上窒化法によって合成した AlN 粉末の焼結では，液相線付近で液相と固相として Al_2O_3固溶体，YAG，および $YAlO_3$（$Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$，YAL）が共存する組成について検討することにした．先と同様に，**図 6–2**に示す Al_2O_3–Y_2O_3系状態図上で，焼結温度 1900°C でのこれらに対応する点として●印で示す 3 点を選択した．この点から，1.2wt%の不純物酸素を含む AlN 粉末に対する Y_2O_3 添加量としてそれぞれ 1，3，および 5wt%を決定した.

6.2.4　評　　価

焼結体中の相は XRD によって同定した．微細構造は SEM により観察し，EPMA による元素分析を行った．熱伝導率κはレーザーフラッシュ法により室温での熱拡散率αと比熱 C_pを測定し，以下の式を用いて計算した.

$$\kappa = \alpha C_p \rho \tag{6.1}$$

ここで，ρは焼結体のかさ密度で，寸法と重量を測定することによって求めた．また，SEM によって気孔がほとんど観察されなかった焼結体についてはアルキメデス法により求めた．なお，試料の組成は焼結中に変化し，その程度は焼結条件によって異なった．また，焼結後，粉砕する際にも組成は変化したので，真密度および相対密度は求められなかった.

6.3　結果と考察

6.3.1　気相反応法によって合成した AlN 粉末の焼結

気相反応法によって合成した AlN 粉末を 1900°C，2h，無加圧焼結して得た焼結体の X 線回折図を**図 6–3**に示す．無添加の場合，27R 型酸窒化アルミニウム $Al_9N_7O_3$（$Al_2O_3 \cdot 7AlN$）の生成が認められた．酸窒化アルミニウムは Al_2O_3

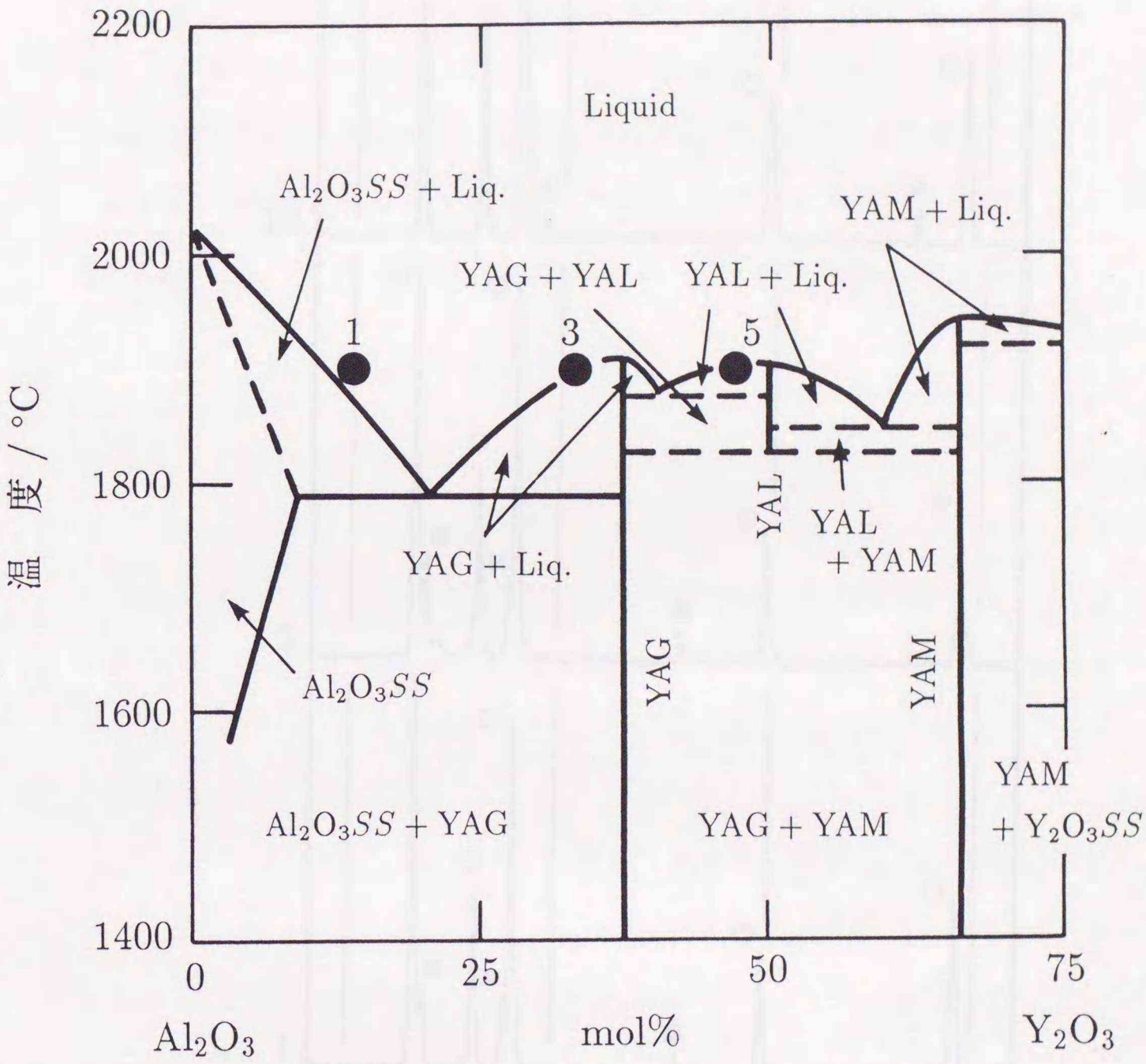


図 6–2　Al_2O_3–Y_2O_3系状態図.

図中の数値は Y_2O_3添加量/wt%. YAG : $Y_3Al_5O_{12}$, YAL : $YAlO_3$, YAM : $Y_4Al_2O_9$, SS : 固溶体.

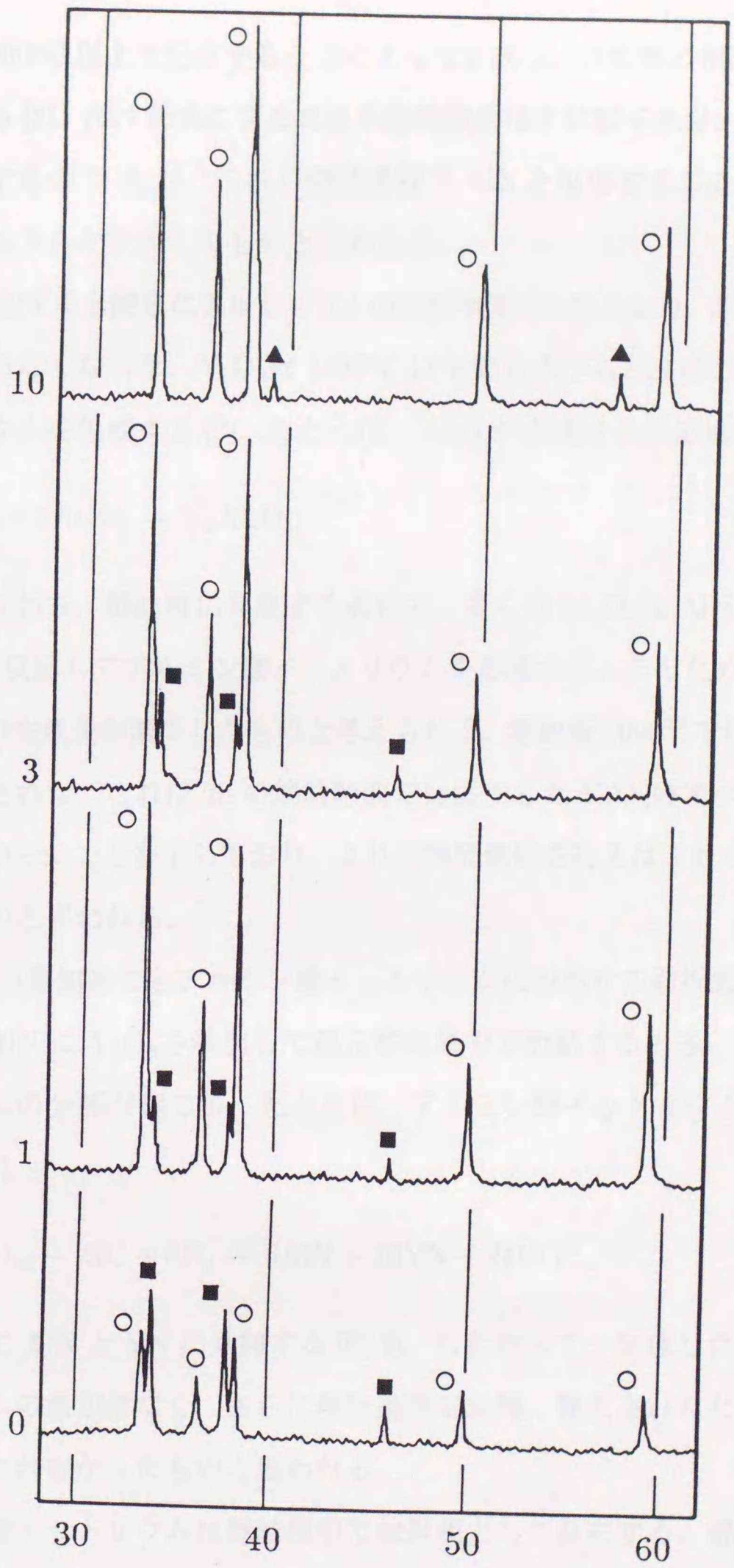


図 6–3　AlN 焼結体の X 線回折図.

図中の数字は Y_2O_3の添加量/wt%を示す. ○ : AlN, ■ : $Al_9N_7O_3$, ▲ : Y_2O_3.

と AlN が 1700°C 以上で反応することによって生成し，27R 型の相は約 1900°C 以上で現れる [3]．AlN 粉末に含まれる不純物酸素は主に粒子表面上での Al_2O_3 として存在するので [4, 5]，これが焼結過程で AlN と反応することによって酸窒化アルミニウムが生成したものと思われる．

Y_2O_3を添加すると酸窒化アルミニウムの回折強度は小さくなり，添加量 10wt% では検出されなくなった．Y_2O_3は 1400°C 以下でも Al_2O_3と反応し，アルミン酸イットリウムを生成する [2]．たとえば，YAG が生成する反応は

$$3Y_2O_3 + 5Al_2O_3 \rightarrow Y_3Al_5O_{12} \tag{6.2}$$

である．すなわち，焼結時に昇温する過程で，多くの Al_2O_3は AlN と反応する前に Y_2O_3と反応してアルミン酸イットリウムを形成する．そのため，酸窒化アルミニウムの生成量が減少したものと考えられる．添加量 10wt% では Y_2O_3の回折線が検出された．これは 2h の焼結時間では添加した Y_2O_3のすべてが Al_2O_3と反応しなかったことを示しており，より長時間焼結を行えばこれらの Y_2O_3も反応するものと思われる．

Y_2O_3のどの添加量でもアルミン酸イットリウムに相当する回折線は検出されなかった．AlN に Y_2O_3を添加して還元雰囲気中で焼結するとき，アルミン酸イットリウムの分解が起こる．たとえば，アルミン酸イットリウムが YAG である場合には

$$Y_3Al_5O_{12} + 24C + 8N_2 \rightarrow 6AlN + 10YN + 24CO \tag{6.3}$$

のようにして AlN と YN に分解する [6, 7]．したがって，生成したアルミン酸イットリウムの量が少なく，さらに焼結過程で分解，除去されたためにその回折線が検出されなかったものと思われる．

アルミン酸イットリウムは焼結体中で粒界相として存在する．焼結体表面で粒界相が分解，除去されると，焼結体内部にその濃度勾配が生じる．粒界相はこれを駆動力として焼結体内部から表面へと移動する．これに伴い，AlN 粉末に含まれていた不純物酸素は CO として除去される．

粒界相の還元分解によって生成した YN は焼結体表面を覆うように存在しているはずである．どの焼結体でも炉から取り出した直後は黒色であったが，大気中で放置する間に徐々に灰白色へと変化した．このことは，黒色の YN が大気中の酸素や水分によって白色の Y_2O_3 や YOOH へ転化したことを示しており，粒界相の分解と YN の生成が実際に起こったことが確認される．

図 6–4は得られた焼結体の破断面の SEM 写真である．無添加の焼結体には多くの気孔が観察され，あまり緻密化しなかった．一部には矩形の粒子が観察される．これまでの AlN–Al_2O_3系焼結体に関する報告でもこのような粒子が観察されていることから [3]，これらは 27R 型酸窒化アルミニウムであると思われる．矩形粒子で囲まれた直線的な辺の空隙が観察されるが，これらの除去はきわめて困難であるものと推測される．このように，酸窒化アルミニウムが多量に生成する条件では緻密な焼結体は得られない．

Y_2O_3を 1wt%添加した場合にも矩形粒子が数多く存在し，無添加の場合とほぼ同じ微細構造が観察された．これは上述のように酸窒化アルミニウムが生成するためである．一方，Y_2O_3を 3wt%以上添加した場合は緻密化が促進され，気孔は著しく減少した．この結果は，6.2.3節で予測した通り，焼結過程で液相が生成し，液相焼結の機構によって焼結が促進されたことを示している．添加量 10wt%の焼結体では研磨面に気孔はほとんど認められず，十分に緻密化している様子が観察された．

SEM 写真（図 6–4）では 3wt%以上の添加量において粒界に周囲よりも明るい相が観察される．10wt%添加ではほとんどの粒界で観察される．明暗の原因は，これらの粒界が突き出た場所ではないことからエッジ効果ではなく，原子番号効果によるものであると思われる．すなわち，Al および N よりも原子番号が著しく大きい Y 元素が粒界相に局在することを示唆している．

添加量 10wt%の焼結体中の元素の分布を EPMA によって調べた結果を**図 6–5**に示す．このように明るい相では Y と O の強い信号が検出されたが，Al の信号は非常に弱かった．XRD の結果を合せて考えると，これらは主に Y_2O_3であるものと考えられる．

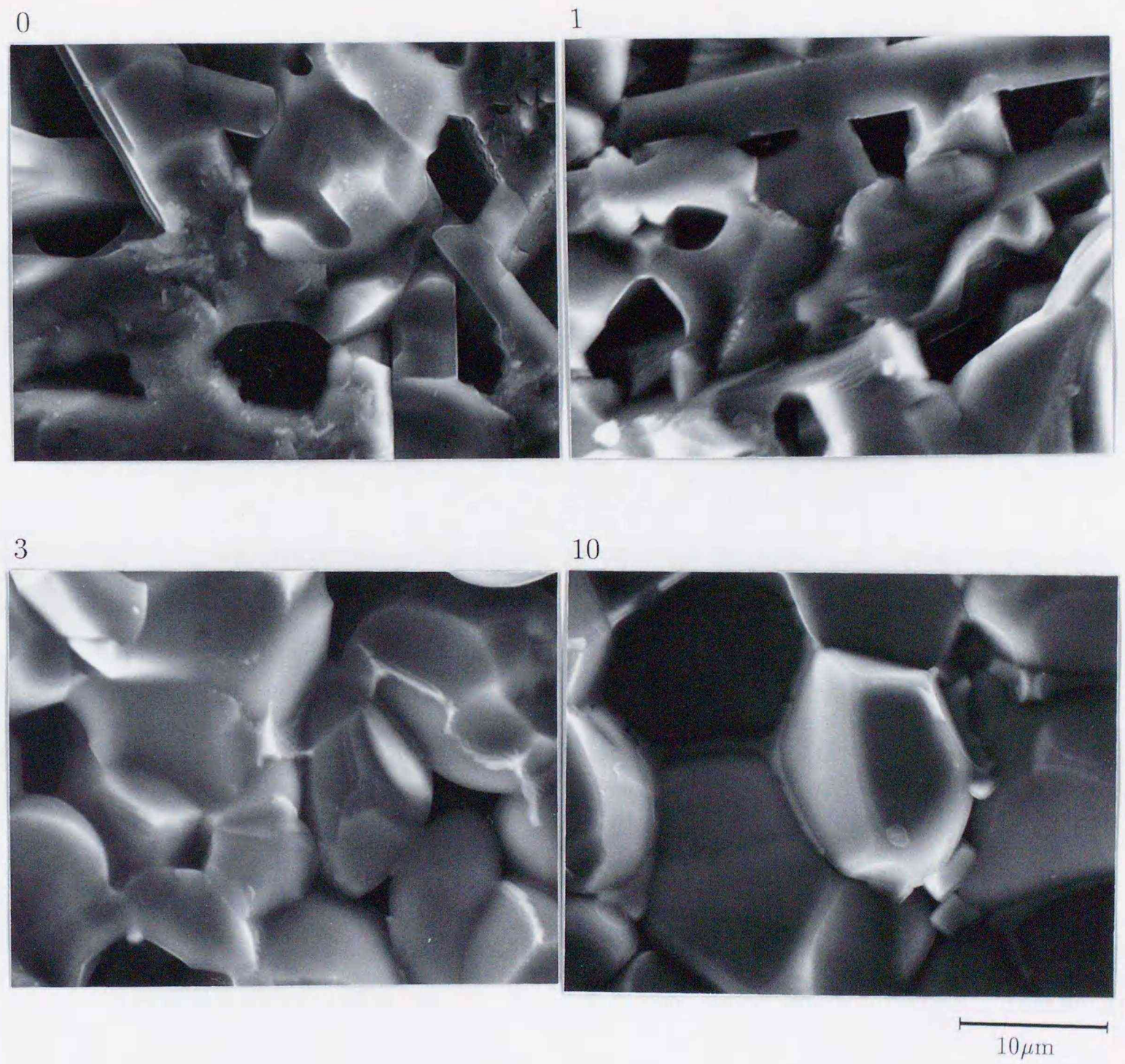


図 6–4　　AlN 焼結体の SEM 写真.

原料は気相反応法によって合成した．図中の数字は Y_2O_3 の添加量/wt%を示す．これらの像は 2 次電子と反射電子の情報を組み合わせた組成像であるため，原子番号効果が顕著に明暗に反映されている.

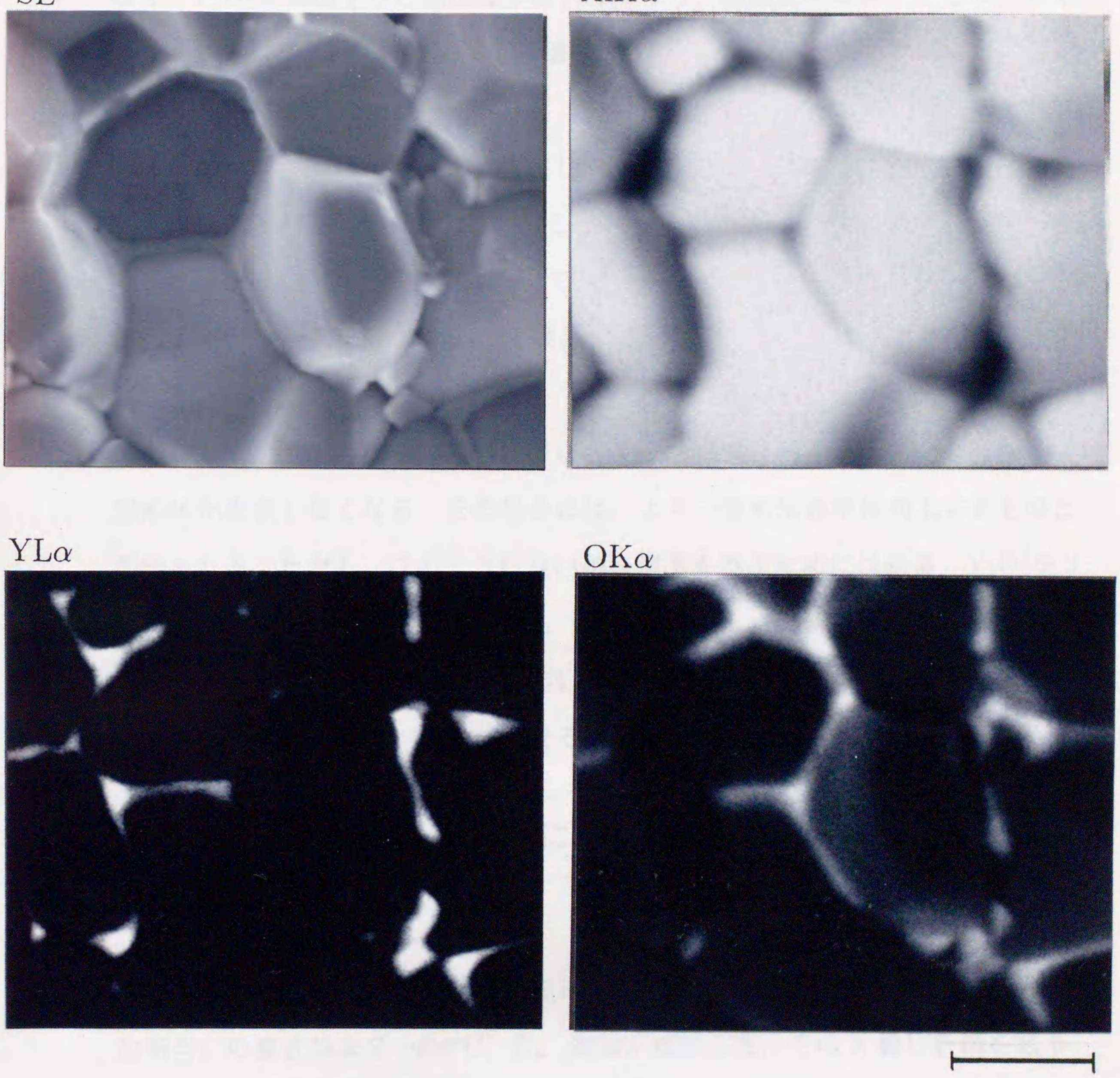


図 6–5　$Y_2O_3$10wt%添加 AlN 焼結体の EPMA.

図 6–6にY_2O_3添加量に対する熱伝導率の変化を示す．無添加の場合，22W·m^{-1}·K^{-1}であり，非常に小さい値となった．これは多くの気孔が存在するためであろう．Y_2O_3を添加すると熱伝導率は大きくなり，添加量の増加とともに大きくなった．これは AlN の緻密化が促進され，気孔が減少したことが主な原因である．

熱伝導率はY_2O_3を最も多く添加した 10wt%添加のときに最も大きくなり，187W · m^{-1} · K^{-1}の値が得られた．この値は市販の AlN 粉末を同様の条件で焼結した場合の結果 [8] とほぼ一致している．すなわち，本研究で気相反応法によって合成した AlN 粉末もまた市販品と同様に高熱伝導性セラミックスの原料としての利用可能であろう．

さらに多くのY_2O_3を添加して YAG 組成よりもY_2O_3を過剰にすれば，Al_2O_3固溶体が生成しなくなる．その場合には，より一層熱伝導率は向上するものと期待される．ただし，このような高い熱伝導率を得るためには通常，Y_2O_3を 3～5wt%程度添加すれば十分であり，本研究の AlN 粉末はより多くの添加を必要とする．これは不純物酸素量が多いためである．添加剤は少ないことが望ましいので，不純物酸素量を低減させる工夫が必要である．

6.3.2　多成分系気相反応法によって合成した YN/AlN 系複合粉末の焼結

多成分系気相反応法によって合成した Y/Al モル比=0.0235（$Y_2O_3$6.1wt%添加相当）の複合粉末を 1900°C，2h，無加圧焼結した．その X 線回折図を**図 6–7**に示す．AlN の他に YAG の回折線が検出され，複合した YN が焼結過程でAl_2O_3と反応することが確認された．すなわち，YN はY_2O_3と同様にAl_2O_3を粒界相として固定する．Y_2O_3を添加した場合とは異なって YAG の回折線が認められたのは，複合した YN が気相反応によって生成した超微粒子であり，分散が均一であるためにAl_2O_3との反応が容易に起こったためであると推測される．

この焼結体の研磨面を観察したところ，気孔はほとんど認められず，十分に緻

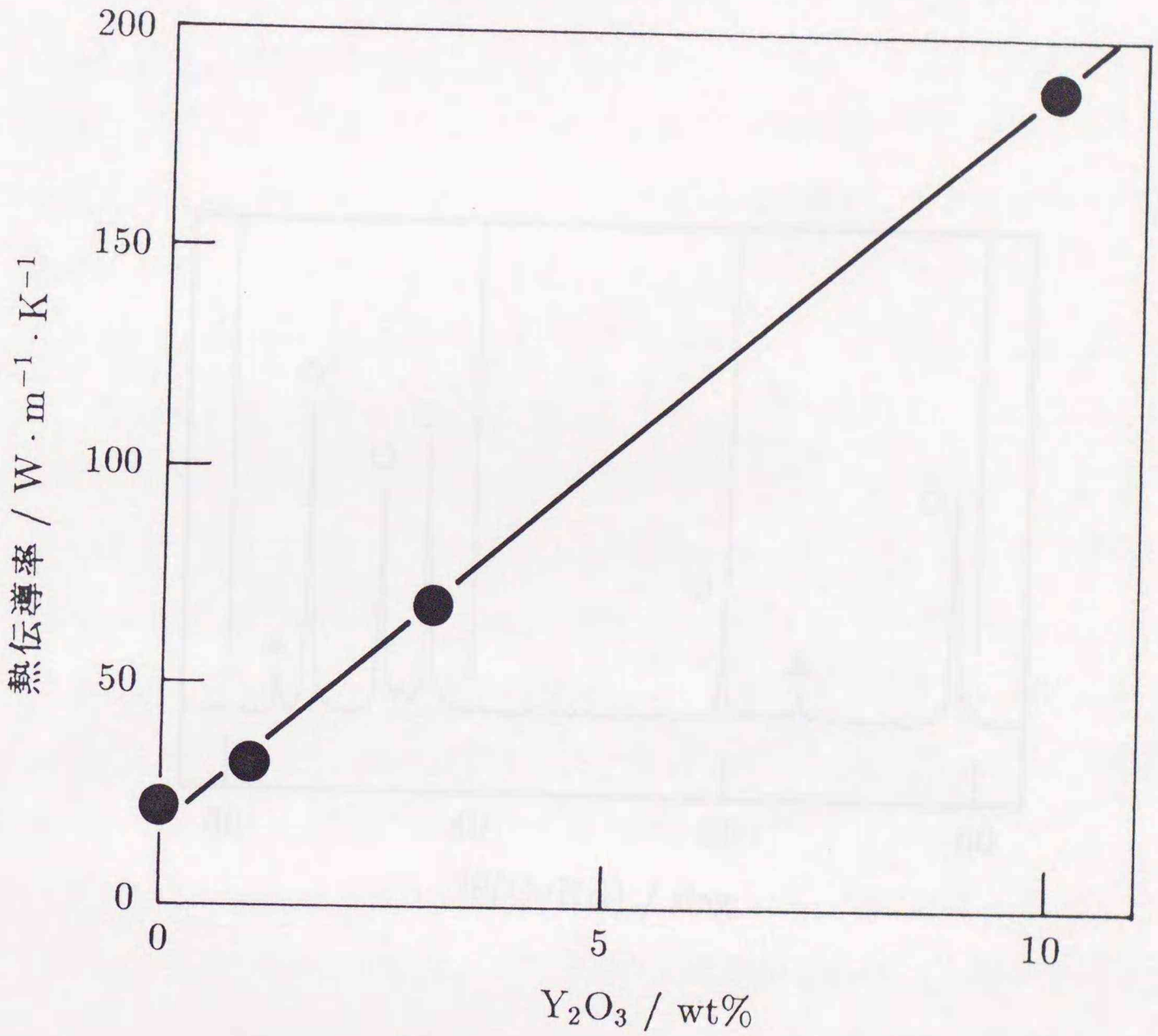


図 6–6　　AlN 焼結体の熱伝導率と Y_2O_3添加量の関係.

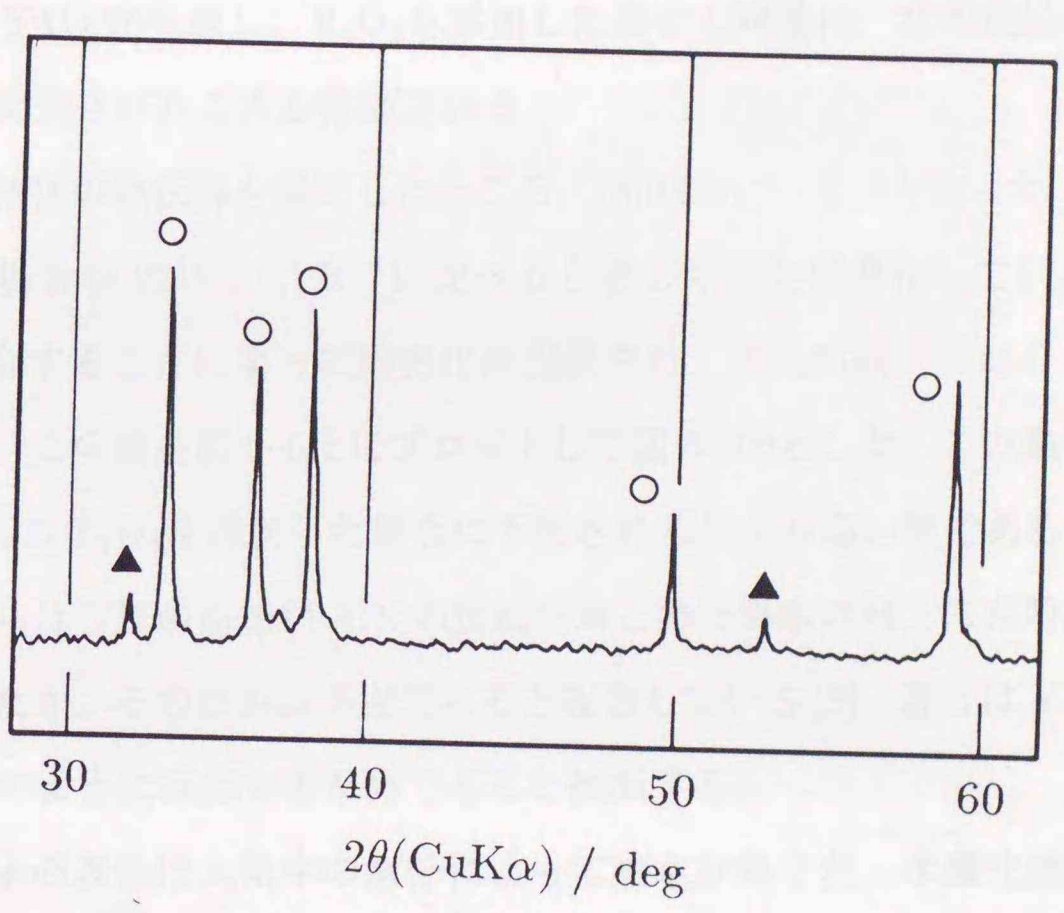


図 6–7　　複合粉末から作製した焼結体の X 線回折図.

○ : AlN, ▲ : YAG ($Y_3Al_5O_{12}$).

密化している様子が観察された．その破断面の SEM 写真を図 **6–8**に示す．Y_2O_3 を 10wt%添加した焼結体の微細構造とよく似ており，粒界には周囲よりも明るい相が認められる．

EPMA によるこの面の元素分析の結果を図 **6–9**に示す．粒界相からは Y と O の強い信号，および Al の比較的弱い信号が検出された．XRD との結果も合せて考えるとこれらは YAG であると判断される．すなわち，YN を複合することによって YAG が生成し，Y_2O_3を添加した場合と同様に，液相焼結機構によって焼結が促進されたことが確認される．

この焼結体の熱伝導を測定したところ，$180W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$となった．$Y_2O_3$を添加しない場合の $22W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$に比べると著しく高熱伝導化している．これは YN を複合することによって緻密化が促進され，気孔が減少したことが主な原因である．この値を図 6–6上にプロットして図 **6–10**とした．この熱伝導率の値は 6.1wt%の Y_2O_3を添加した場合に予想される値より高い値である．

加曾利らは YN の添加が AlN の焼結促進と熱伝導率の向上に有効であることを見出したが，その理由は不明であると報告している [9]．著者は YN が焼結過程で以下のように反応するためであると推測する．

YN 粒子の表面は大気中の水分によって加水分解され，水酸化物 $Y(OH)_3$あるいは YOOH の層が形成される．水酸化物層は焼結過程中で H_2O を放出して Y_2O_3に転化する．このようにして生成した Y_2O_3は助剤として添加した Y_2O_3 と同じように，Al_2O_3と反応して YAG を生成する．

複合粉末の色は灰白色であった．YN は黒色であり，$Y(OH)_3$および YOOH は白色であることから，YN は完全には加水分解されないで，一部は YN のまま残っていたものと考えられる．YN と Al_2O_3の間では以下の反応式にしたがって Y_2O_3を生成する．

$$2YN + Al_2O_3 \rightarrow Y_2O_3 + 2AlN \tag{6.4}$$

この反応が起こることは熱力学的に確認した．生成した Y_2O_3はまた Al_2O_3と反応し，YAG を生成する．以上の反応を総括的な反応式としてまとめると

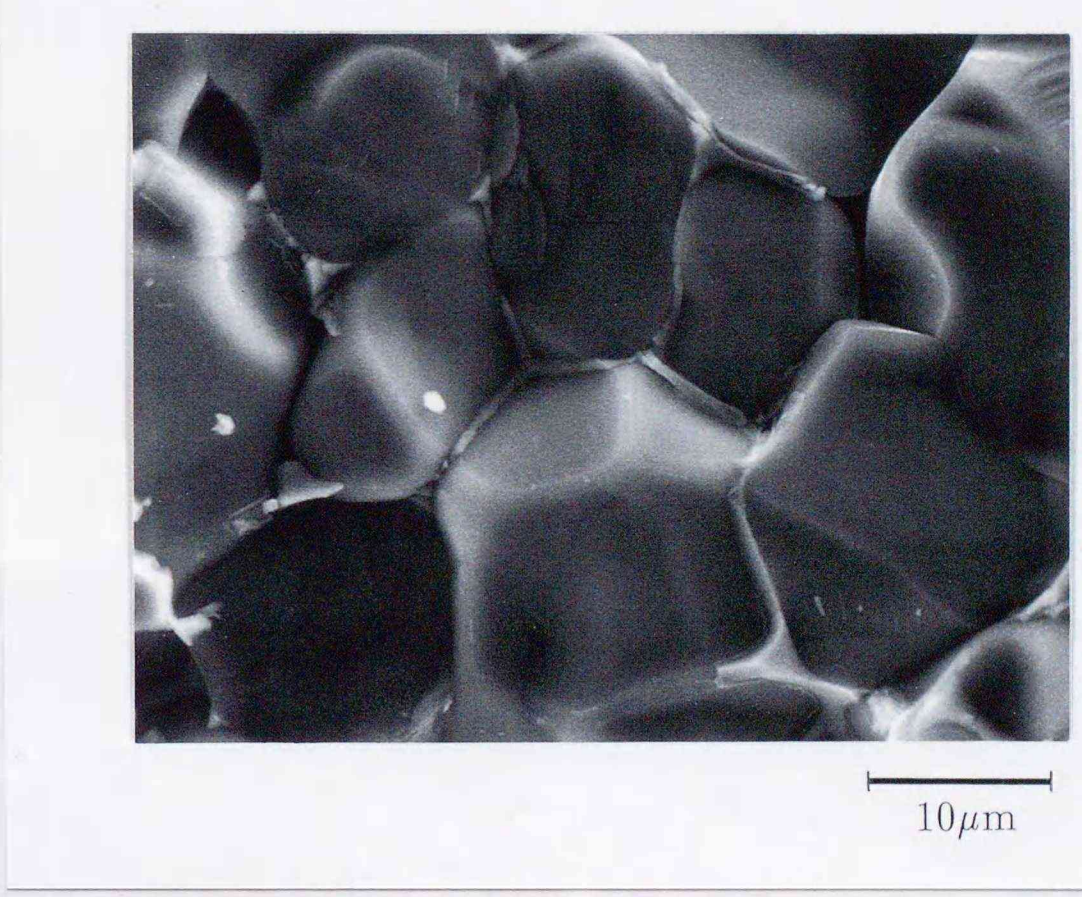


図 6–8　　複合粉末から作製した焼結体の SEM 写真.
これらの像は 2 次電子と反射電子の情報を組み合わせた組成像であるため，原子番号効果が顕著に明暗に反映されている.

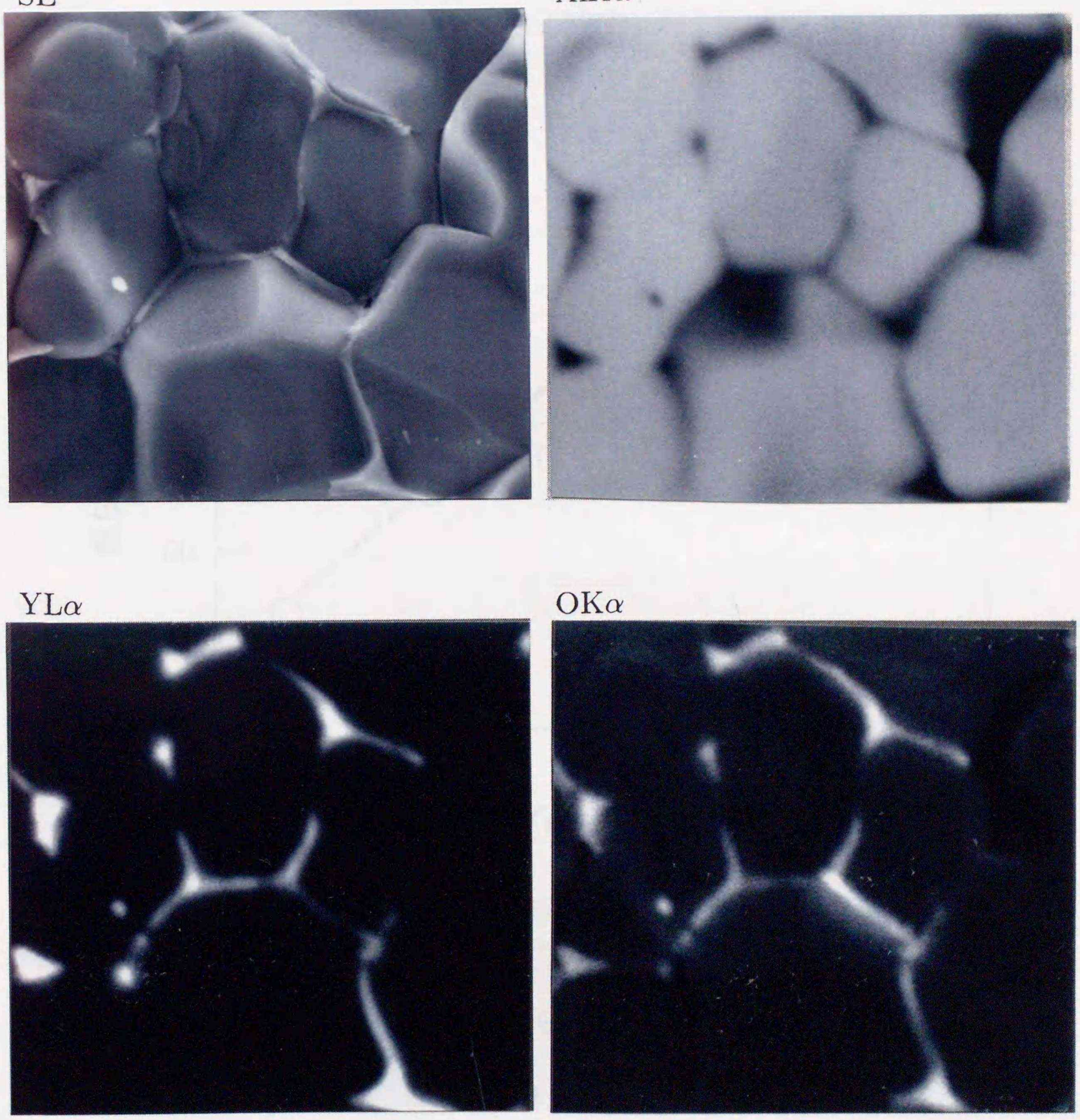


図 6–9　　複合粉末から作製した焼結体の EPMA.

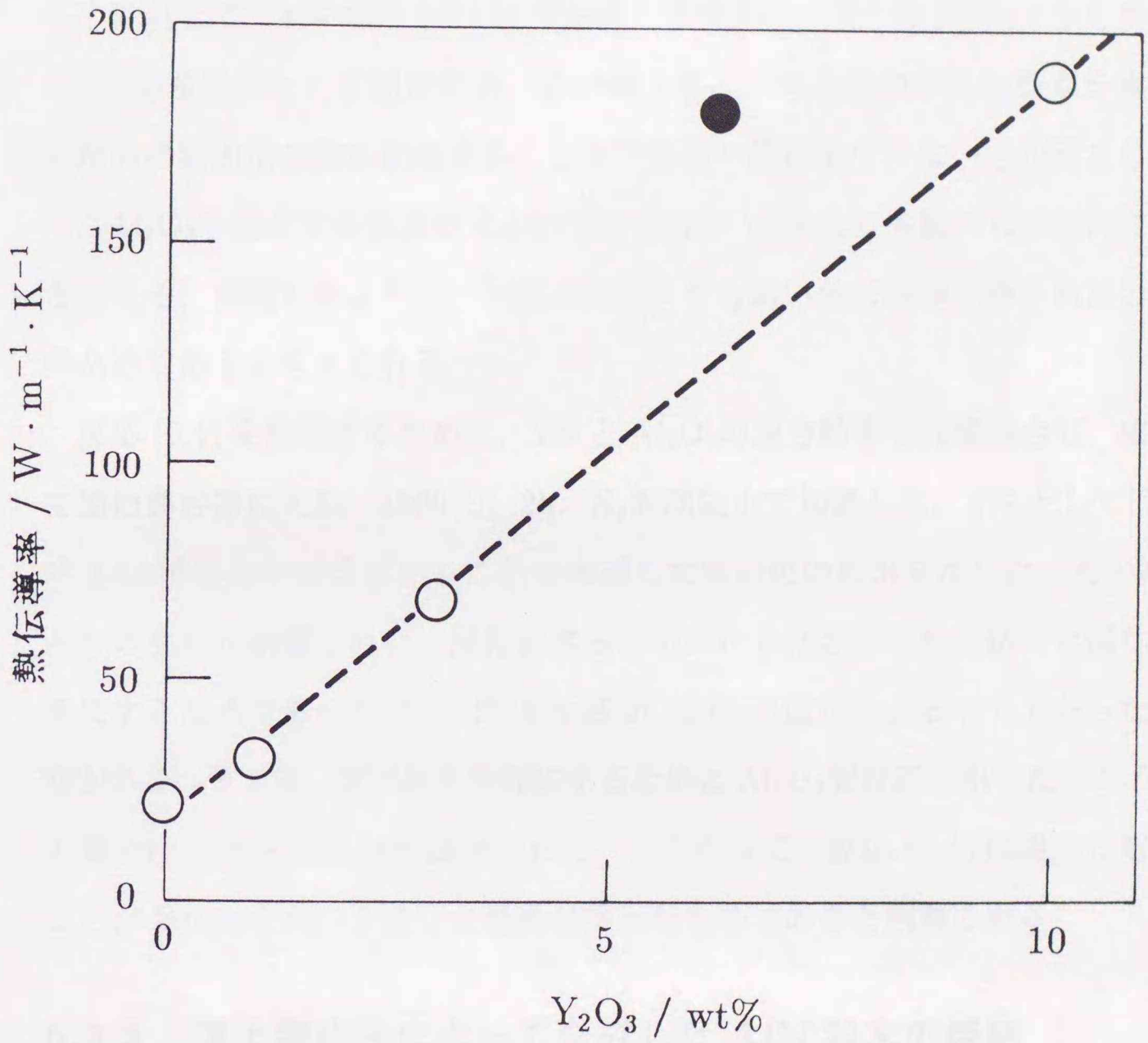


図 6–10　　複合粉末から作製した焼結体の熱伝導率.

●：複合粉末から作製した焼結体.　○：Y_2O_3添加した焼結体（図 6–6）.

$$3YN + 4Al_2O_3 \rightarrow Y_3Al_5O_{12} + 3AlN \tag{6.5}$$

となる．イットリウム 1mol と反応する Al_2O_3の量は Y_2O_3のとき 5/6mol であるのに対して，YN では 4/3mol である．すなわち，YN は Y_2O_3よりも多くの Al_2O_3を粒界相として固定でき，言い換えると，同じ量の不純物酸素を固定するための添加剤の量を低減することができる．添加量は少ない方が望ましいので，Al_2O_3を固定する能力の大きい YN の方が Y_2O_3よりも優れた添加剤であると言える．前述したように，予想されるよりも高い熱伝導率が得られたのはこのためであると考えられる．

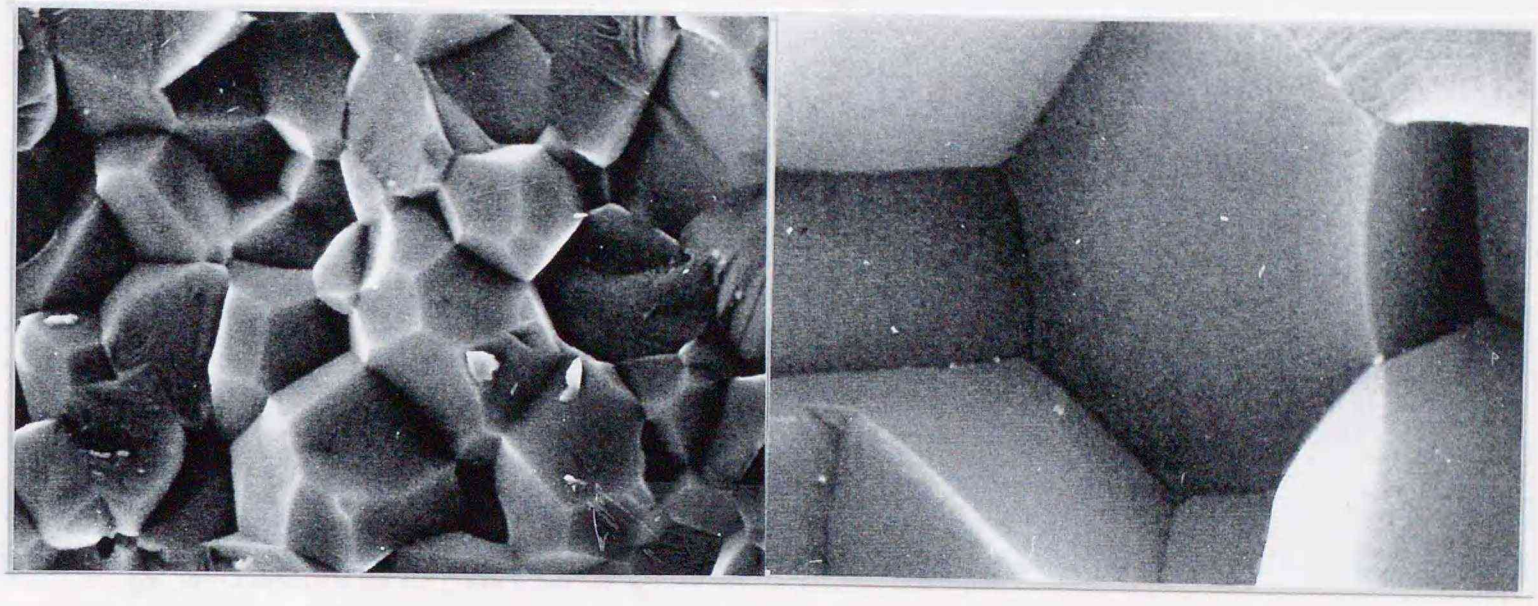
反応 (6.4) を検証するために，YN と Al_2O_3の混合粉末を同量混合し，成形して黒鉛製容器に入れ，1500°C，2h，N_2雰囲気中で加熱した．YN としては第 2 章 2.4.6節で YN が含まれることを確認した灰白色の粉末を用いた．その結果，AlN の生成が確認された．黒鉛製容器を用いたのは雰囲気を焼結時と同じ還元性にするためであったが，AlN の生成が Al_2O_3の還元によるものであった可能性がある．そこで，雰囲気を中性にするために Al_2O_3製容器を用いたところ，この場合にも AlN の生成が認められた．したがって，反応 (6.4) は現実に起こることが確かめられ，上述した機構は妥当なものであると判断される．

6.3.3　浮上窒化法によって合成した AlN 粉末の焼結

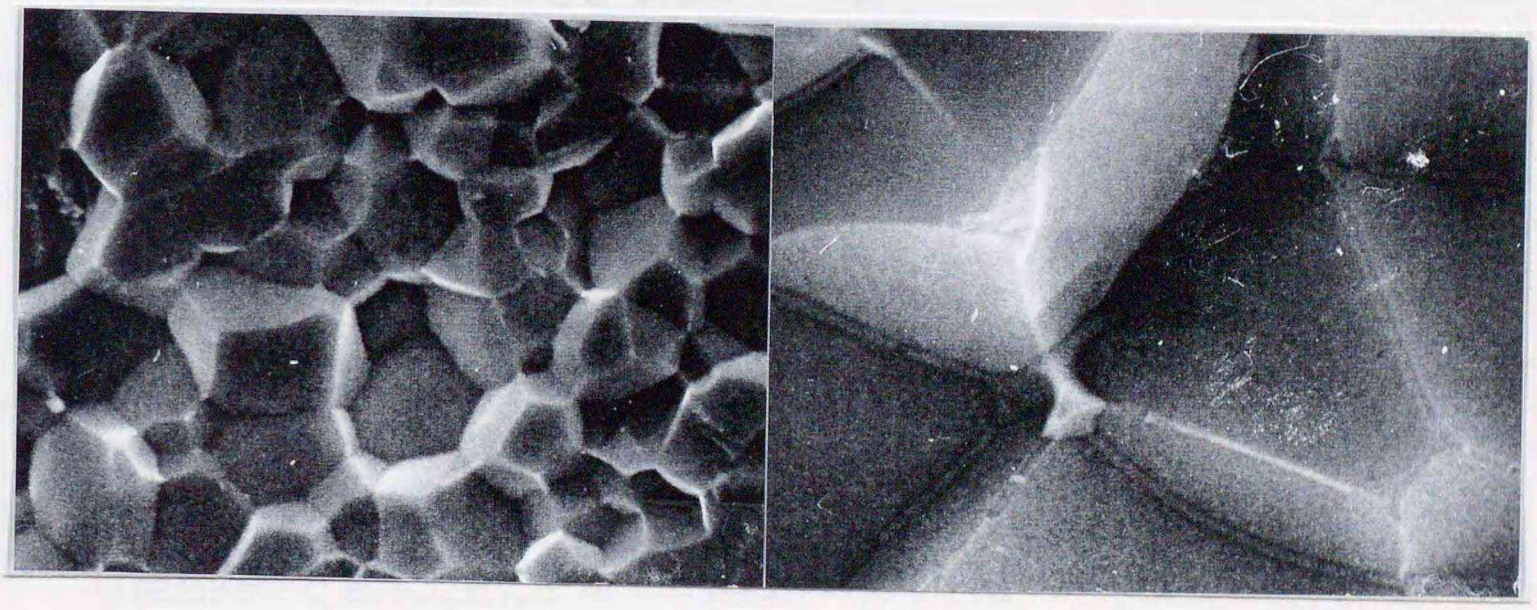
浮上窒化法によって合成した酸素量 1.2wt%の AlN 粉末に Y_2O_3を 1～5wt%添加して 1900°C，4h，無加圧焼結した．どの焼結体でも研磨面に気孔はほとんど観察されず，ほぼ 100%緻密化した．すなわち，この焼結条件で緻密な焼結体を得るためには焼結助剤としての Y_2O_3は 1wt%添加すれば十分である．これは酸素量が少ないため，少ない Y_2O_3添加量でも液相が生成するためである．

図 6–11に焼結体の破断面の SEM 写真を示す．Y_2O_3添加量 3wt%の焼結体中には，幅が約 0.15μm の粒界相が粒界に沿って存在する様子が観察される．また，粒のすべての稜は約 0.15μm の幅で面取りされたように見え，粒界相が存在したことを示唆している．添加量が 5wt%の焼結体では，粒界相の幅は 0.20～0.25μm になっており，Y_2O_3添加量の増加に伴ってその生成量が増加したこ

1wt%



3wt%



5wt%

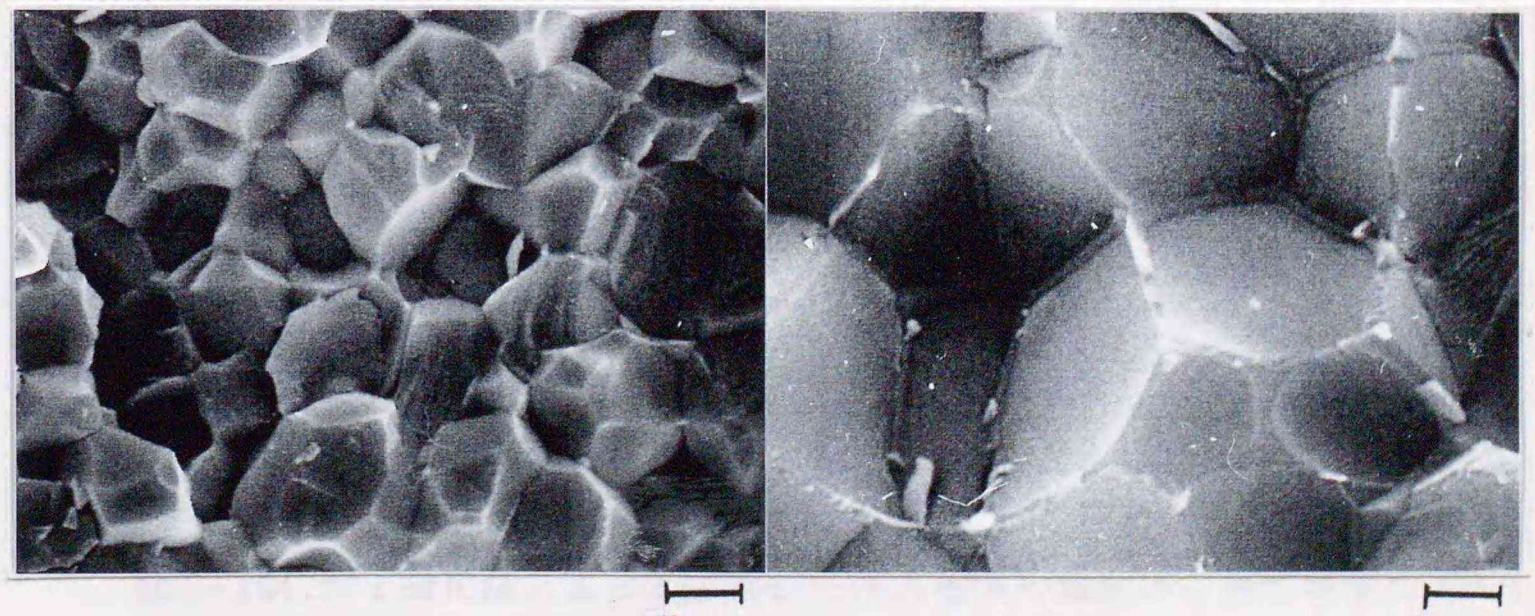


図 6–11　　AlN 焼結体の SEM 写真.

焼結条件は温度 1900°C，無加圧，時間 4h．図上の数値は Y_2O_3添加量.

とを示している．これに対して添加量 1wt%の場合には，粒界に幅はなく，粒の稜は面取りされたように見えないので，粒界相は存在しないと判断できる．粒界相が存在しない理由としては，アルミン酸イットリウムの生成量が少なかったことと，そのほとんどが除去されたことが考えられる．

図 6–12は焼結時間 32h の SEM 写真である．どの添加量でも粒界に幅はなく，粒の稜が面取りされたようにも見えない．このことは焼結時間を長くすることにより，反応 (6.3) にしたがって粒界相のほとんどが除去されたことを示している．

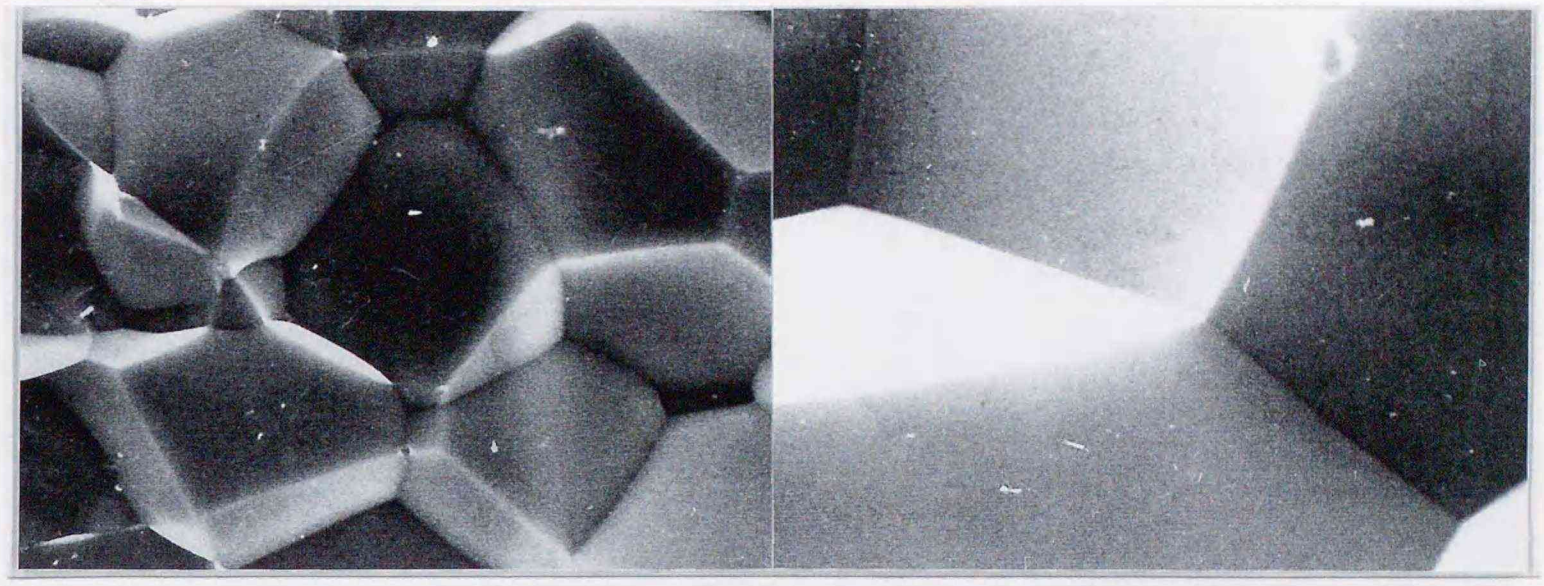
図 6–13に市販の AlN 粉末を 1900°C，32h 焼結して得た焼結体の SEM 写真を示す．これらの焼結体もまたほぼ 100%緻密化した．図 6–12に示した微細構造とよく似ており，浮上窒化法粉末で述べたことが同様に適用できる．このことは逆に，浮上窒化法によって合成した AlN 粉末が現在最も高く評価されているこの市販粉末に匹敵する特性を有するものであることを示唆している．

粒径はどちらの AlN 粉末においても 4h に比べて 32h の方が大きくなっており，長時間の焼結によって粒成長が進行した様子が確認される．**図 6–14**に SEM 写真から求めた焼結体の平均粒径と Y_2O_3添加量の関係を示す．粒径はどの焼結条件でも浮上窒化法粉末の焼結体の方が大きい．たとえば，Y_2O_3添加量 5wt%では市販 AlN 粉末の焼結体が 4h の焼結で 5.8μm，32h で 8.0μm であるのに対して，浮上窒化法粉末では 4h で 7.8μm，32h で 10.0μm である．このことは浮上窒化法粉末の方が焼結性に富むことを表している．

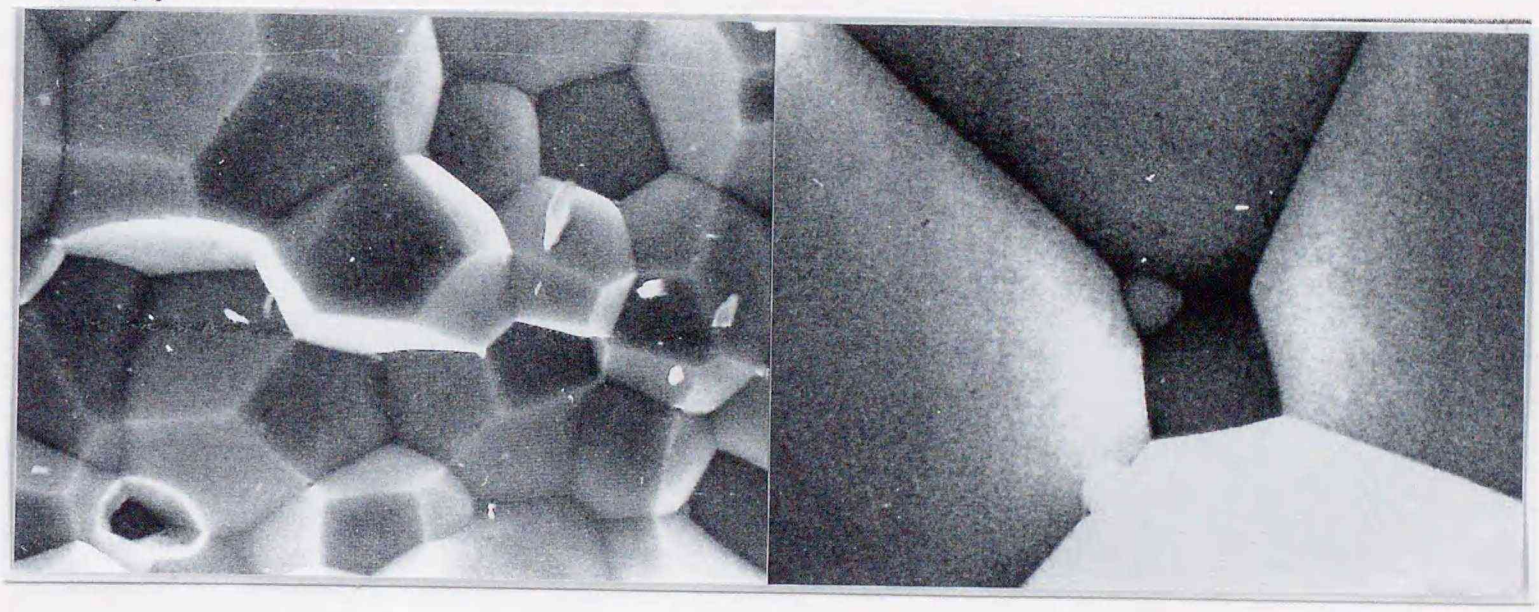
粒径は Y_2O_3添加量を増すにつれて小さくなった．状態図（図 6–2）からわかるように，添加量が多い場合には，生成したアルミン酸イットリウムの全量が液相とはならず，粒界に固相として残される可能性がある．そのため，粒成長に対するピン止めの効果が作用し，粒成長が抑制されたものと考えられる．

図 6–15に浮上窒化法によって合成した AlN 粉末の焼結体の熱伝導率と Y_2O_3添加量との関係を示す．熱伝導率は Y_2O_3の添加量を増すことにより大きくなった．Y_2O_3の添加量は AlN の緻密化に対しては 1wt%で十分であるが，高熱伝導化のためにはそれよりも多い添加が必要であることがわかる．

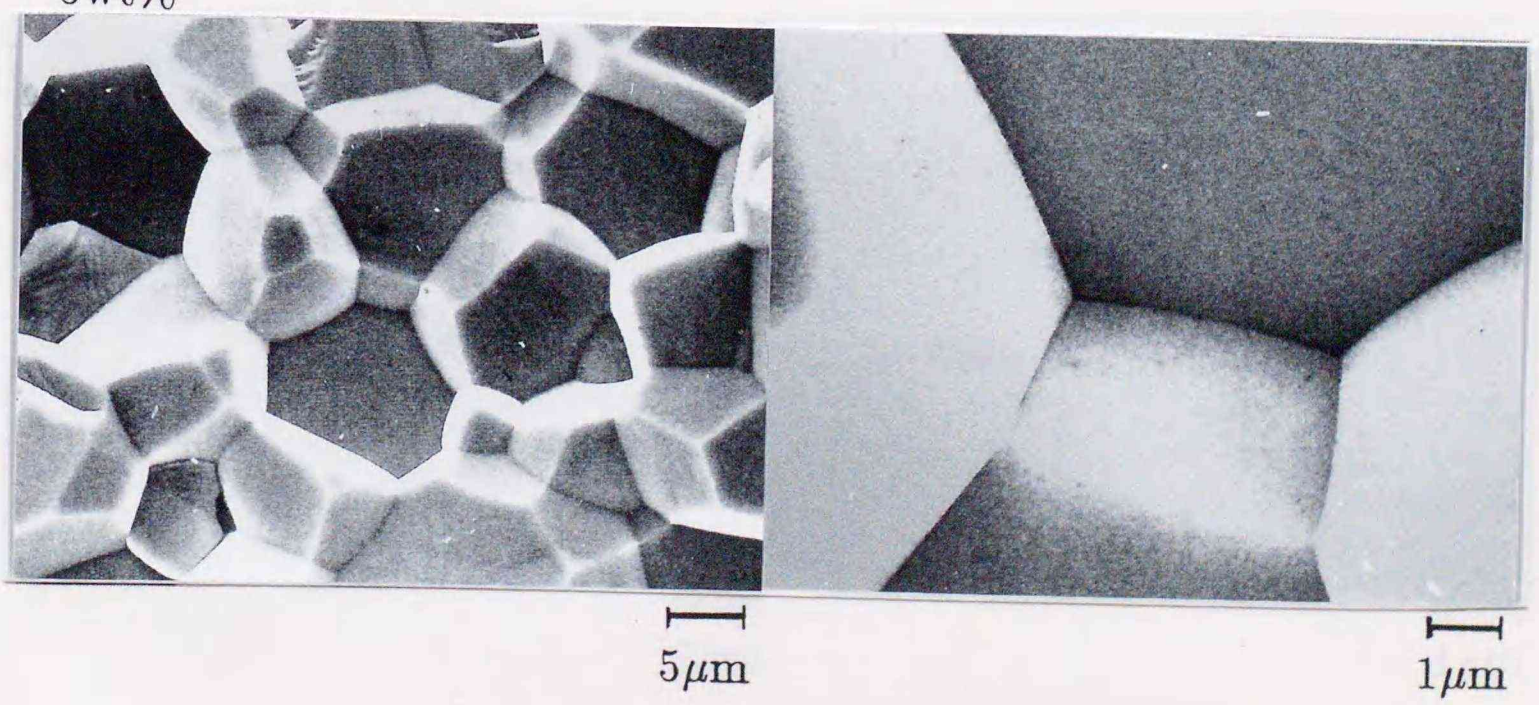
1wt%



3wt%



5wt%



5μm　　1μm

図 6–12　　AlN 焼結体の SEM 写真.

焼結条件は温度 1900°C，無加圧，時間 32h．図上の数値は Y_2O_3添加量.

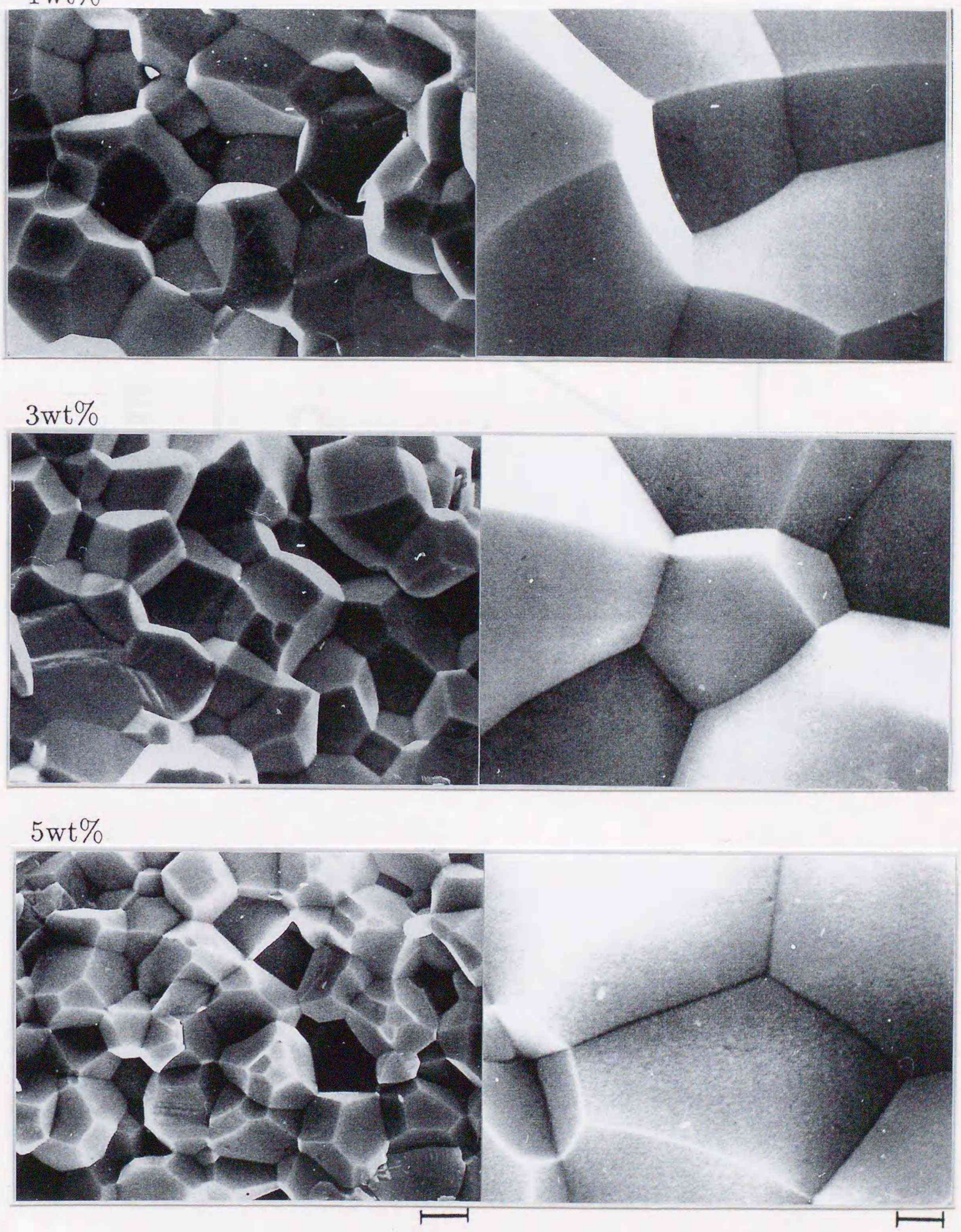


図 6–13　市販 AlN 粉末からの AlN 焼結体の SEM 写真.

焼結条件は温度 1900°C，無加圧，時間 32h．図上の数値は Y_2O_3添加量.

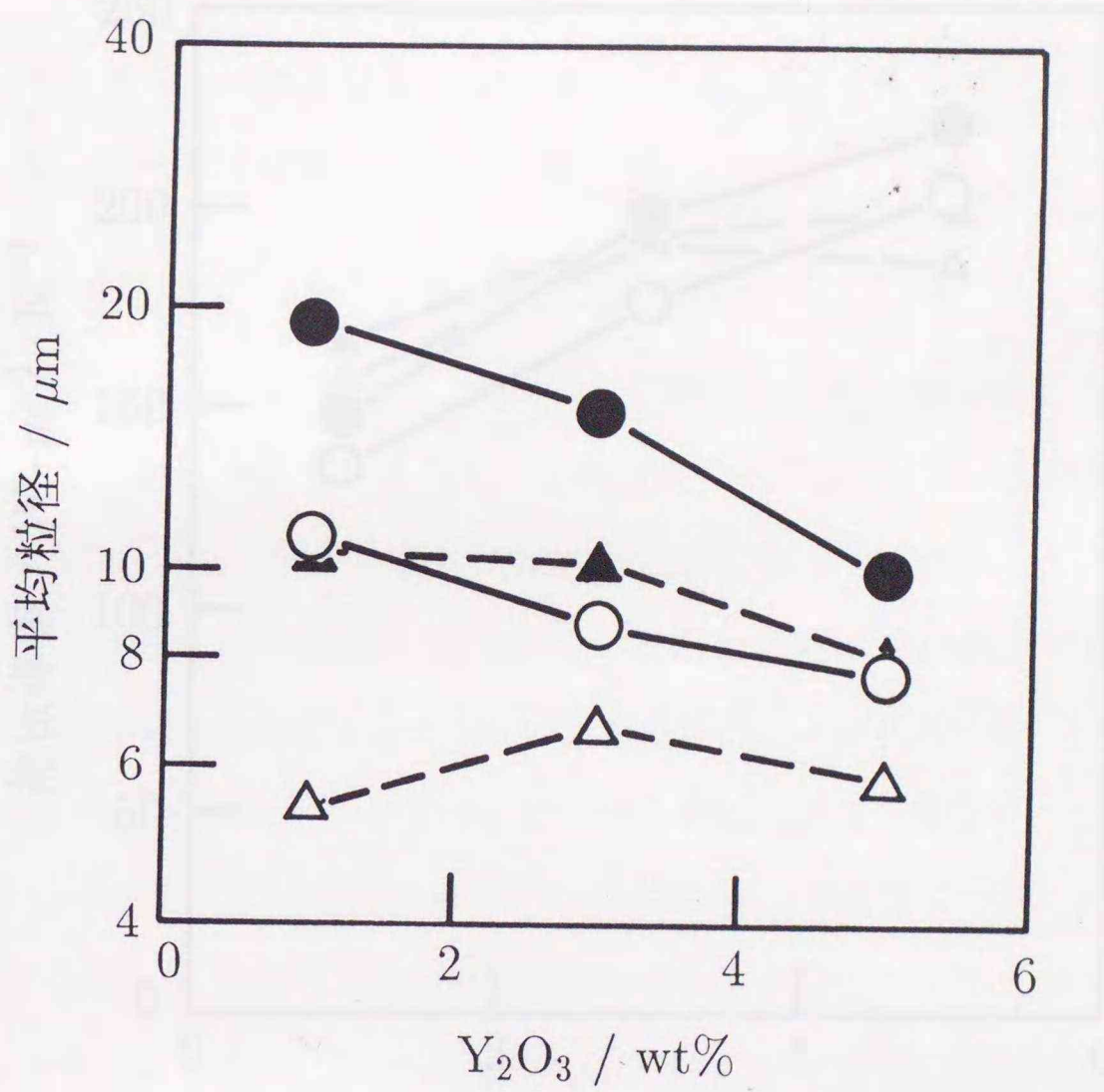


図 6–14　AlN 焼結体の平均粒径と Y_2O_3 添加量との関係.
焼結条件は温度 1900°C，無加圧．焼結用原料粉末は○●：浮上窒化法粉末，
△▲：市販粉末．焼結時間は○△：4h，●▲：32h.

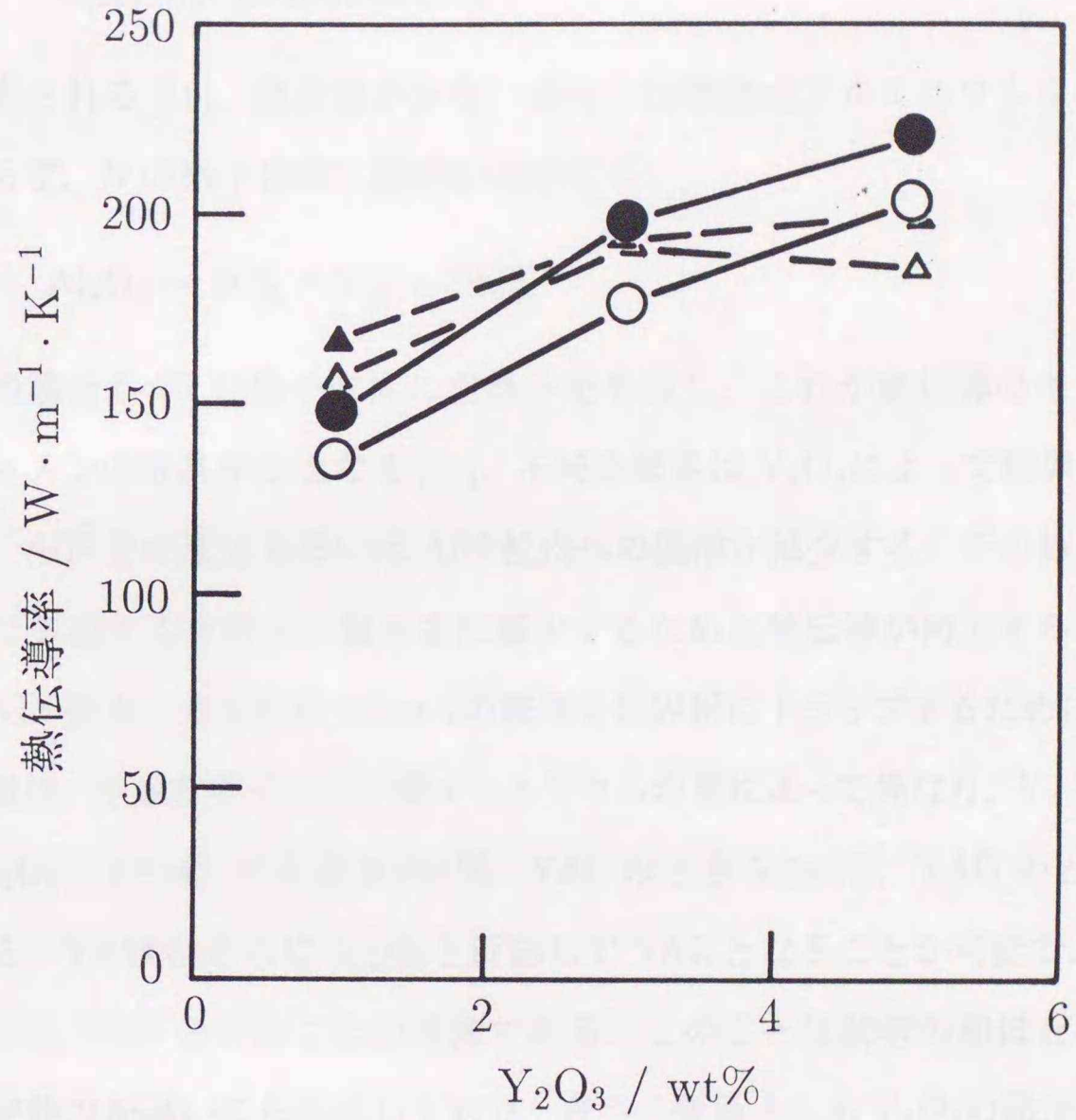


図 6–15　AlN 焼結体の熱伝導率と Y_2O_3 添加量との関係.

焼結条件は温度 1900°C，無加圧．焼結用原料粉末は○●：浮上窒化法粉末，△▲：市販粉末．焼結時間は○△：4h，●▲：32h.

前述したように，不純物酸素は AlN と反応して酸窒化アルミニウムを生成する．たとえば，スピネル型酸窒化アルミニウムは

$$Al_{(64+x)/3}\square_{(8-x)/3}O_{32-x}N_x$$

と表される [10]．酸素量が少ない場合には酸窒化アルミニウムを生成するには至らず，N の格子位置に酸素が固溶する．

$$Al_2O_3 \rightarrow 3O'_N + V'''_{Al} + 2Al^{\times}_{Al}$$

どの場合も Al の格子位置に空格子を生成し，これが熱伝導のキャリアであるフォノンの散乱中心となる [11]．不純物酸素は Y_2O_3によって粒界にトラップされ，AlN との反応あるいは AlN 粒内への固溶が減少する．その結果，AlN 粒子内で生成する空格子の数もまた減少するために熱伝導が向上する．

AlN 粉末に含まれる 1.2wt%の酸素を粒界相にトラップするために必要な Y_2O_3 の量は，生成するアルミン酸イットリウムの相によって異なり，$Y_4Al_2O_9$（$2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$，YAM）のとき 9.9wt%，YAL のとき 5.2wt%，YAG のとき 3.2wt%である．YAM はさらに Al_2O_3と反応して YAL となることが可能であり，YAL はさらに YAG となることが可能である．このことは前者の相ほど不純物酸素の固定能力が高いことを示しており，最小必要量よりも Y_2O_3の添加が多い方が効果的であることを示している．

1wt%の Y_2O_3添加ではアルミン酸イットリウムのどの相が生成してもすべての不純物酸素をトラップするには不足であり，粒界相にトラップされなかった酸素によって酸窒化アルミニウムが生成していたことが推測される．高い熱伝導を達成するためには，たとえ酸化物である粒界相の量が多くなっても AlN 粒内に固溶する酸素の量を減らすことが有効であることがわかる．このことはまた，粒界相よりも粒内に固溶する酸素の方が熱伝導を阻害する効果が大きいことを表している．

焼結時間 32h ではどの添加量でも熱伝導が向上した．これは粒界相の除去に伴って焼結体の高純度化が進行したためであると考えられる．また，粒成長するときには必ず粒界を経由する物質移動があることから，同じ AlN 粉末の焼結

では粒成長するほどより多くの不純物酸素がトラップされることになる [12]．したがって，長時間の焼結による粒成長に伴って粒内に固溶していた不純物酸素が粒界相にトラップされて，高純度化したことも考えられる．

市販粉末からの焼結体の熱伝導率は浮上窒化法粉末の焼結体とほとんど同じ値である．ただし，Y_2O_3添加量 5wt%では浮上窒化法粉末の焼結体の方が幾分大きくなった．これは浮上窒化法粉末の焼結体において粒成長がより進んだためであろう．

6.3.4　AlN 粉末の純度および焼結圧力の効果

加圧焼結によって得られた焼結体もまた気孔が観察されず，十分に緻密化した．Y_2O_3を 5wt%添加したとき平均粒径は 6.7μm となり，無加圧焼結の場合よりもいくぶん小さくなった．他の Y_2O_3添加量でも同様に加圧焼結での粒径が小さくなった．これは加圧下で物質移動が抑制されたためであると考えられる．

図 6–16に AlN 粉末の不純物酸素量と得られた焼結体の熱伝導率との関係を示す．無加圧焼結の場合，焼結体の熱伝導率は酸素量 1.7wt%では 134W $\cdot$ m^{-1} $\cdot$ K^{-1} であったものが，酸素量が減少するにつれて増大し，0.9wt%で 220W $\cdot$ m^{-1} $\cdot$ K^{-1} となった．加圧焼結の場合も同様に酸素量が少ないほど熱伝導率は大きくなり，酸素量 0.9wt%で 175W $\cdot$ m^{-1} $\cdot$ K^{-1}となった．酸素量が少ない AlN 粉末では，粒界での Y_2O_3濃度が相対的に大きくなる．すなわち，Y_2O_3添加量を多くしたことと同じ効果が得られ，高熱伝導化したものと考えられる．

加圧焼結した場合，どの Y_2O_3添加量でも無加圧焼結したものより熱伝導率は小さくなった．これは，粒成長が抑制されたことにより，粒内に固溶する酸素量が多くなったためであると考えられる．無加圧焼結の方が高熱伝導化することは工業的製造にとっては都合が良いことである．

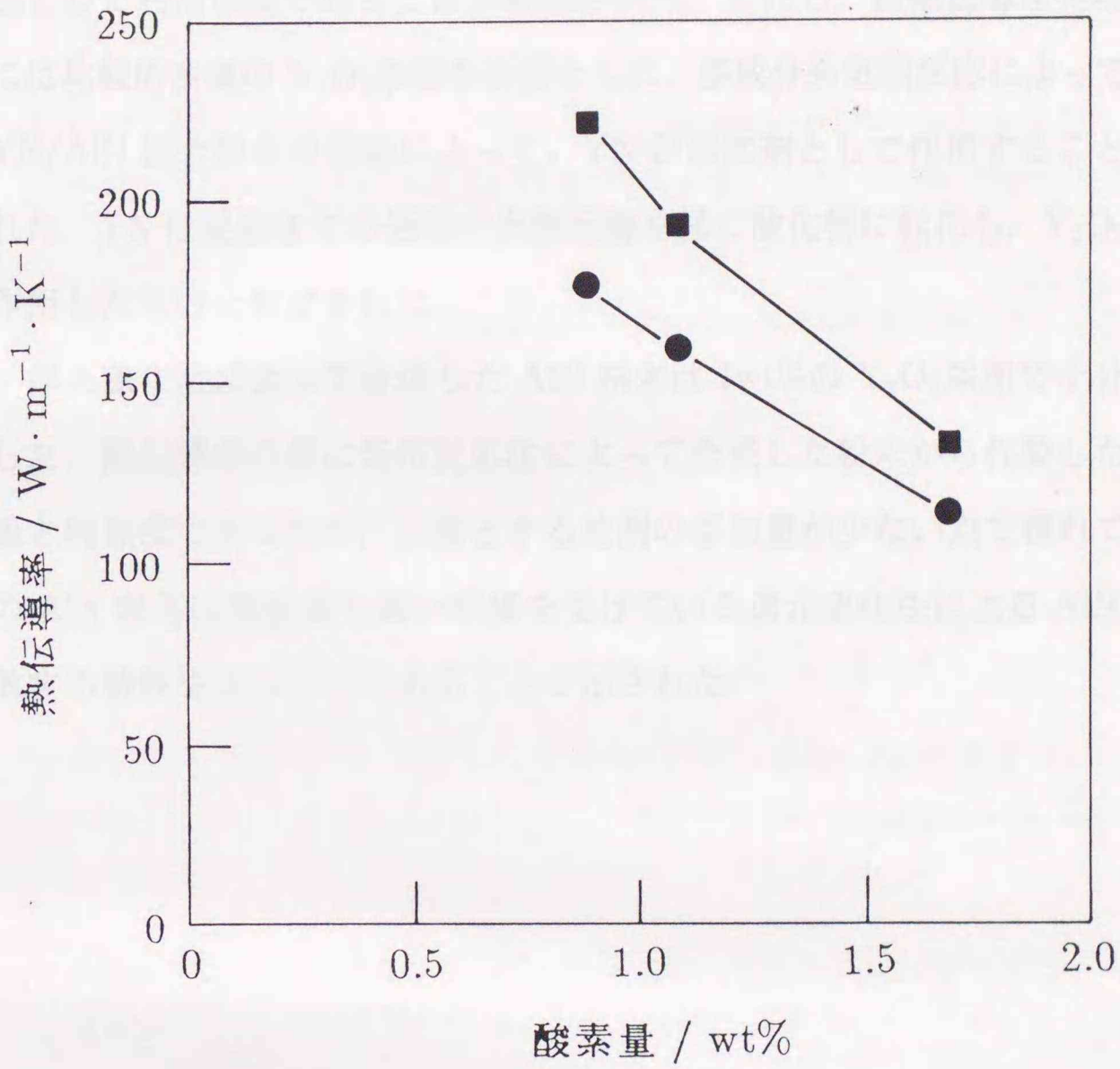


図 6–16　AlN 粉末中の不純物酸素量と焼結体の熱伝導率の関係.

焼結条件は Y_2O_3添加量 5wt%, 温度 1900°C, 時間 2h. ●：30MPa での加圧焼結, ■：無加圧焼結.

6.4　ま と め

気相反応法によって合成した AlN 粉末の焼結体は市販品からの AlN 焼結体に匹敵する熱伝導率の値を示した．このことにより気相反応法が AlN 粉末合成法として利用可能であることが確認された．ただし，高熱伝導を実現するためには比較的多量の Y_2O_3添加を必要とした．多成分系気相反応によって合成した YN/AlN 複合粉末の焼結によって，YN が添加剤として作用することが確認された．YN は焼結までの過程で水酸化物を経て酸化物に転化し，Y_2O_3と同様に作用したものと推定された．

浮上窒化法によって合成した AlN 粉末は 1wt%の Y_2O_3添加で十分に緻密化した．熱伝導率の値は気相反応法によって合成した粉末から作製した焼結体の値と同程度であったが，必要とする助剤の添加量が少ない点で優れている．この AlN 粉末は現在最も高い評価を受けている還元窒化法による AlN 粉末に匹敵する特性をもつものであることが示された．

参考文献

[1] E. M. Levin and H. F. McMurdie: in *Phase diagrams for Ceramists, 1975 Supplement*, Am. Ceram. Soc. Inc. (1975) p.132.

[2] 野口哲男, 水野正雄: “酸化イットリウム–酸化アルミニウム系の液相線,” 工業化学雑誌, **70**, 834–839 (1967).

[3] J. W. McCauley and N. D. Corbin: “High Temperature Reactions and Microstructures in the Al_2O_3–AlN System,” in *Progress in Nitrogen Ceramics*, edited by F. L. Riley, Martinus Nijhoff Pub. (1983) pp.111–118.

[4] 宇津木弘: “無機粉体の化学的表面処理—大気に曝された非酸化物セラミックス粉体の表面処理と表面性状,” 表面科学, **7**, 185–192 (1986).

[5] 宇津木弘: “大気に曝された窒化アルミニウムの表面処理とこれらの表面性状,” 日本化学会誌, **1985**, 1265–1269 (1985).

[6] 堀口昭宏, 上野文男, 加曾利光男, 篠崎和夫, 柘植章彦: “AlN の熱伝導率と微構造に及ぼす焼成雰囲気の影響,” 第 25 回窯業基礎討論会講演要旨集, 窯業協会 (1987) p.155.

[7] 堀口昭宏, 加曾利光男, 上野文男, 柘植章彦: “還元雰囲気焼成による AlN 焼結体の高熱伝導率化 (III)—助剤種の検討—,” 昭和 62 年窯業協会年会講演要旨集, 窯業協会 (1987) pp.969–970.

[8] 岩本雄二, 柊平 啓, 杉浦勇夫, 椿 淳一郎: “AlN 原料粉体特性が熱伝導率に及ぼす影響,” 日本セラミックス協会学術論文誌, **100**, 652–656 (1992).

[9] 加曾利光男, 安斉和夫, 篠崎和夫, 柘植章彦: “窒化アルミニウム焼結体,” 公開特許公報 (A), 昭 61–183174 (1986).

[10] J. W. McCauley: “A Simple Model for Aluminum Oxynitride Spinels,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 372–373 (1978).

[11] G. A. Slack: “Nonmetallic Crystals with High Thermal Conductivity,” *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 321–335 (1973).

[12] L. Weisenbach, J. A. S. Ikeda and Y. M. Chiang: “Distribution of Oxygen and Sintering Aids in Aluminum Nitrides with High Thermal Conductivity,” in *Advances in Ceramics*, vol. 26, Am. Ceram. Soc. Inc. (1989) pp.133–144.

第 7 章

結　　論

本研究では，AlN を高熱伝導性セラミックスへ応用することを目的として，焼結用原料となる AlN 粉末を気相反応法および直接窒化法によって合成した．得られた AlN 粉末に Y_2O_3を添加して焼結し，その焼結体の特性を評価することによって，これら粉末合成法の特徴を検討した．また，これらの手法を応用して AlN 系複合粉末を合成するための新規な手法を考案した．以下に，得られた知見と今後解決すべき問題点を要約する．

7.1　各章の結論

第 2章「気相反応法による AlN 微粉末の合成」の結論

$AlCl_3$–NH_3系気相反応によって生成する粉末は反応器内部の $AlCl_3$供給口付近から反応器内温度 400°C の位置までの高温領域と，反応器内温度 350°C の位置から反応器外のトラップにかけての低温領域に別れて沈積した．高温領域には，反応温度 1100°C ではメジアン径 0.18μm の微細で均一な粒径を有する結晶質 AlN 微粒子のみが沈積した．この微粒子の粒径は反応温度やガス総流量を制御することにより制御できた．1000°C 以下の反応温度では微粒子の他に，放射状に成長した粒子が $AlCl_3$供給口付近に沈積した．これは柱状結晶がその中心から放射状に成長したような形態を有していた．一方，低温領域には副生成物の NH_4Cl とともに，反応温度 870°C では非晶質 AlN が，1100°C では結晶質 AlN 微粉末が沈積した．

AlN 粉末の粉体収率は反応温度 1100°C のとき 80%に到達した．副生成物として混入する NH_4Cl は回収後の熱処理によって容易に分離できた．ただし，比較的多量であり，工業的製造ではその有効利用が必要になると思われる．

AlN 粉末に含まれる不純物酸素量は，これまで報告されている気相反応法によって合成された AlN 粉末に比べると少なかったが，還元窒化法によって製造されている市販のものに比べると比較的高いレベルであった．これは，合成直後は低い酸素量であるが，回収，保存，分析などの取扱い中に汚染されたものであると推測した．

焼結する際には添加剤を混合するが，この混合工程中にさらに汚染される可能性が予想される．そこで，混合工程を省略するために多成分系気相反応法によって添加剤を含む複合粉末の合成を試みた．YCl_3を気相反応系に加えると，焼結助剤になると期待される YN を含む YN/AlN 系複合粉末を合成することができた．YN の複合比は原料供給速度を制御することにより，容易に制御できた．EPMA により YN は複合粒子中で少なくとも 1μm のオーダーで均一に分散している様子が観察された．

第 3章「回分式浮上窒化法による AlN 微粉末の合成」の結論

直接窒化法で生成するのは AlN のみであり，副生成物の除去を要しない．このため，合成プロセスの簡単化が期待されるが，従来の直接窒化法では原料 Al の溶融によって生成物が凝集するために，微細な AlN 粉末を得ることはできなかった．そこで，反応装置として流動層の利用を試みた．Al 粒子の凝集を防ぐために希薄相を積極的に利用する浮上式流動層を考案した．

Al 粉末は浮上式流動層により安定的に流動化することが確認された．浮上式流動層を Al の直接窒化反応に応用する浮上窒化法を実施することにより，凝集のない AlN 微粉末が合成できた．転化率は反応温度が高いほど，空塔速度が小さいほど大きくなり，温度 1500°C 以上で転化率 100%の AlN 粉末が得られた．この AlN 粉末は 0.1〜0.2μm の微細で狭い分布の粒径をもっており，焼結性に優れるものと期待された．

浮上窒化法における窒化反応機構として，原料 Al 粒子の溶融，Al 液滴表面上での気液反応による AlN 層の形成，熱応力による AlN 層の崩壊，Al 融液の蒸発，および Al 蒸気の気相反応による窒化，の各過程を推定した．

第 4章「連続式浮上窒化法による高純度 AlN 微粉末の合成」の結論

浮上窒化法の装置の様式を並流気流層に変更し，AlN 粉末の連続合成を可能にした．

原料に純度の高いものを使用すると窒化反応が容易に起こることが見出された．これにより反応温度は 1450°C まで低下させることができた．この理由は Al_2O_3として存在する不純物酸素による窒化の阻害が低減するためであると推定した．不純物酸素量は市販品に匹敵する低いレベルで，0.9〜1.2wt%の AlN 粉末が得られた．

反応ガスとして NH_3/N_2混合ガスを使用すると反応温度はさらに 1250°C まで下げることができた．この温度は N_2のみを使用して同程度の空塔速度で合成する場合よりも 300°C も低い温度である．得られた AlN 粉末は N_2のみを使用した場合よりも微細であった．

今後，AlN を合成すると同時に助剤を複合する手法が開発されれば，焼結までの工程が簡略化できるものと期待される．第 2章で試みた YCl_3の気相反応を組み合わせることが有効であると思われる．

第 5章「浮上式流動層 CVD による AlN/SiC 系複合粉末の合成」の結論

第 2章から第 4章において確立した手法を利用して複合粉末を合成する新規な合成法を考案した．これは浮上式流動層の手法を利用して一方の成分粉末を流動化させ，もう一方の成分粉末を気相反応法によって合成する手法で，浮上式流動層 CVD と命名した．流動化させる粉末としては SiC 粉末を用い，気相反

応によってAlN粉末を合成してAlN/SiC系複合粉末を得た.

浮上式流動層により，サブミクロンのSiC粉末を安定的に流動化することができた．SiC粉末は約10μmに凝集したが，これは通常の流動層によるよりもひと桁小さい凝集径である．複合比は$AlCl_3$昇華速度，浮上用混合ガス流量，合成温度によって制御することが可能であった.

複合の均一性はEPMAにより10μmのオーダーであることがわかった．均一性をより一層向上させるためには，SiC粒子の凝集径を小さくすることが必要である.

第6章「気相反応法および浮上窒化法によって合成したAlN微粉末の焼結」の結論

気相反応法によって合成したAlN粉末からの焼結体は市販品からのAlN焼結体に匹敵する熱伝導率の値を示した．このことにより気相反応法がAlN粉末合成法として利用可能であることが確認された．ただし，高熱伝導を実現するために比較的多量のY_2O_3添加を必要とした.

多成分系気相反応によって合成したYN/AlN複合粉末を焼結することによって，YNが添加剤として作用することが確認された．YNは焼結までの過程で水酸化物を経て酸化物に転化し，Y_2O_3と同様の作用を示したものと推定した.

浮上窒化法によって合成したAlN粉末からの焼結体の熱伝導率の値は気相反応法によって合成した粉末から作製した焼結体の値と同程度であったが，必要とする助剤添加量が少ない点で優れていた．浮上窒化法によって合成されるAlN粉末は市販のAlN粉末に匹敵する特性を有するものであり，その合成法である浮上窒化法がAlN粉末の工業的製造法として有望であることが示された.

7.2 総　　括

気相反応法で合成したAlN粉末から高熱伝導AlNセラミックスを作製することが可能であるが，この目的には浮上窒化法で合成したAlN粉末の方がより

優れた特性を示す．ただし，AlN を化合物半導体製造用るつぼ等の耐食性材料に応用する場合には，極度に高純度である必要はない．むしろ，1100°C 程度の比較的低温で AlN 粉末を合成できる気相反応法の利用が有効である．

気相反応法には気体種の均一混合性と浸透性に優れるという特徴がある．このことを活かして，複合粉末を得るための手法として活用することが有益であると考えられる．

浮上窒化法は，従来から行われている直接窒化法の欠点を解消して，高純度 AlN 微粉末の合成を可能にした．流動層を利用しているので，工業的規模の連続製造への展開も容易であり，高熱伝導 AlN セラミックスを作製するための焼結用原料粉末合成法としてきわめて優れた手法である．現在，AlN 粉末の合成法としては還元窒化法が主流ではあるが，今後，AlN 市場の拡大に伴って，この手法の有用性が認められるものと期待する．

発表論文　（[ ] 内は本文中の所在）

[1] 堀田憲康, 木村勇雄, 簗野章人, 齋藤夏風, 松尾重友: “浮上 Al 粒子の窒化反応による AlN の合成,” 窯業協会誌, **95**, 274–277 (1987).
[第 3章]

[2] 木村勇雄, 堀田憲康, 温井秀樹, 齋藤夏風, 安川三郎: “$AlCl_3$と NH_3の気相反応による AlN 微粉末の合成,” 日本セラミックス協会学術論文誌, **96**, 206–210 (1988).
[第 2章]

[3] I. Kimura, N. Hotta, H. Nukui, N. Saito and S. Yasukawa: “Synthesis of Fine AlN Powder by Vapor Phase Reaction,” *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**, 66–68 (1988).
[第 2章]

[4] 堀田憲康, 木村勇雄, 一箭健治, 齋藤夏風, 安川三郎, 多田清志: “浮上窒化反応による AlN 微粉末の連続合成と性質,” 日本セラミックス協会学術論文誌, **96**, 731–735 (1988).
[第 4章]

[5] I. Kimura, N. Hotta, H. Nukui, N. Saito and S. Yasukawa: “Particulate Characteristics and Deposition Features of Fine AlN Powder Synthesized by Vapor-Phase Reaction,” *J. Mater. Sci.*, **24**, 4076–4079 (1989).
[第 2章]

[6] I. Kimura, K. Ichiya, M. Ishii, N. Hotta and T. Kitamura: “Synthesis of Fine AlN Powder by Floating Nitridation Technique Using an N_2/NH_3 Gas Mixture,” *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 303–304 (1989).
[第 4章]

[7] I. Kimura, N. Hotta, J. Niwano and M. Tanaka: "Synthesis of AlN/SiC Composite Powders by Floating-Type Fluidized-Bed CVD," *Powder Technol.*, **68**, 153–158 (1991).

［第 5章］

謝　辞

本論文をまとめるにあたってご指導ご鞭撻を賜り，また多大なご尽力を戴きました北海道大学工学部・小平紘平教授に深く感謝の意を表します．

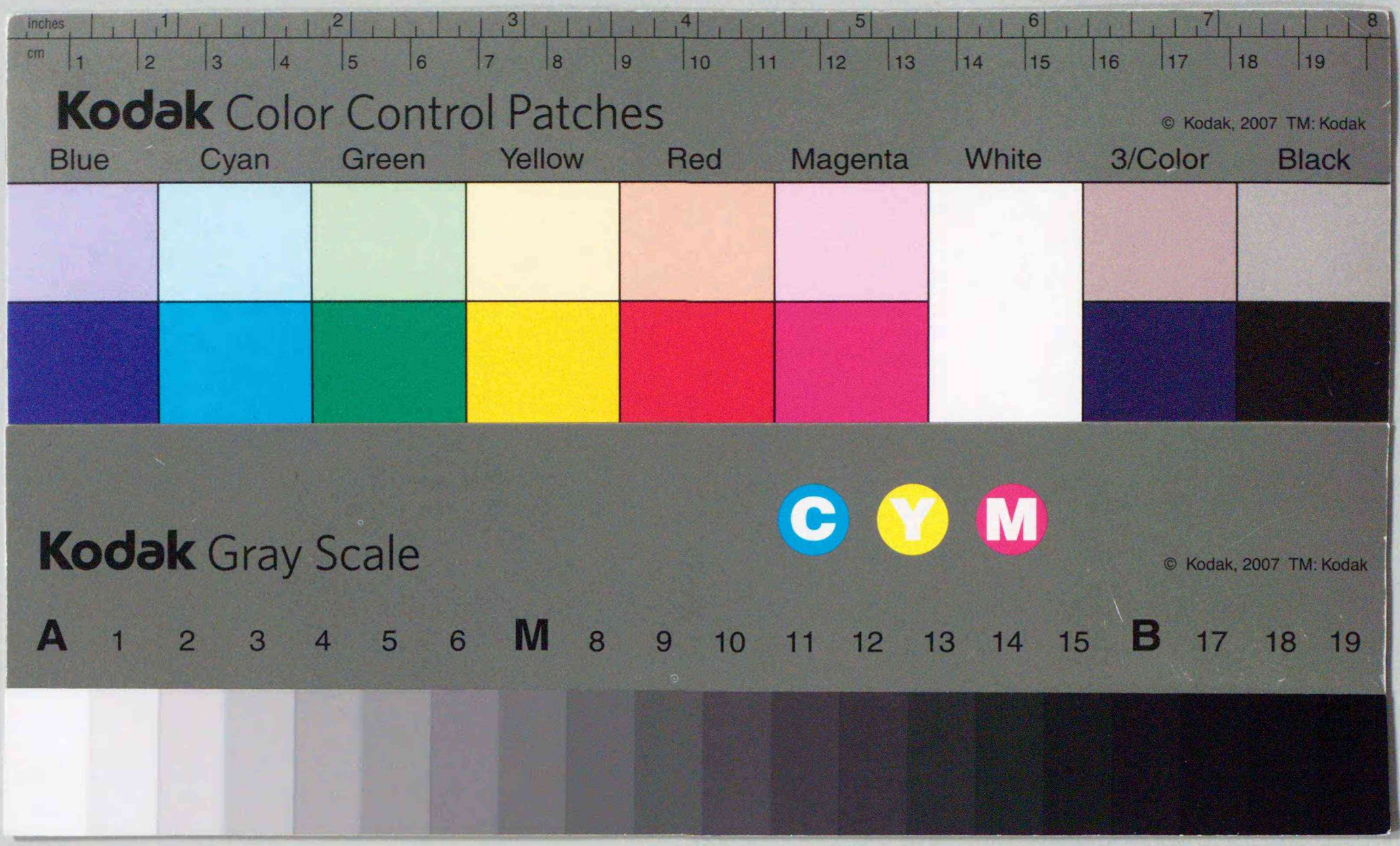
本研究を遂行するにあたり，終始ご指導ご援助を賜りました新潟大学工学部・田中真人教授，堀田憲康助教授，齋藤夏風技官に深く感謝致します．

本論文をまとめるにあたり，有益なご助言を戴きました通産省工業技術院資源環境技術総合研究所・綱島　群氏に深く感謝致します．また，数々のご尽力を戴きました北海道大学工学部・高橋順一助教授，樋口幹雄助手，古崎　毅助手に深く感謝致します．

研究を進める上で多大なご協力を戴きました新潟県工業技術センター・横田優治氏，新潟大学歯学部・小林正義技官，新潟大学工学部化学工学科機械的操作講座の学生諸君に厚くお礼申し上げます．

1994 年　　木村勇雄




inches
cm
Kodak Color Control Patches
© Kodak, 2007 TM: Kodak
Blue
Cyan
Green
Yellow
Red
Magenta
White
3/Color
Black
Kodak Gray Scale
C
Y
M
© Kodak, 2007 TM: Kodak
A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19