

添加剤 *in Situ* 複合プロセスによる窒化物微粒子複合粉体の合成

Synthesis of fine particulate nitride-based composites by the *in situ* compositing process of an additive

代表研究者 新潟大学工学部助手 木村 勇雄
Res. Assoc., Faculty of Enging., Niigata Univ,
Isao KIMURA

The *in situ* compositing of an additive was investigated with the aim of simplifying processes for preparing particulate composites and developing a new process substituting for mechanical operations. A multi-component vapor-phase reaction in the yttrium trichloride(YCl_3)-aluminium trichloride($AlCl_3$)-ammonia(NH_3) system was performed to synthesize particulate composites composed of fine aluminium nitride (AlN) and yttrium nitride (YN) particles. The particulate composites and the ceramics were analyzed by powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and electron probe microanalysis (EPMA). The thermal conductivity of the ceramics was measured by the laser-flash method.

Production of YN was confirmed by a vapor-phase reaction in the YCl_3 - NH_3 system. The composite ratio of the particulate composites could be controlled by controlling $AlCl_3$ -feeding rate and YCl_3 -evaporating rate. YN was recognized to be uniformly dispersed in the composite particles. YN had effects of promoting the densification and increasing the thermal conductivity. From consideration of reaction mechanism on sintering, it was inferred that the capacity of YN to fix impurity oxygen is greater than that of Y_2O_3 , generally used as the additive.

研究目的

窒化物セラミックスは機械的性質、電気的性質、化学的性質、熱的性質など多くの点で卓越した特性を示し、機能材料としての応用が急増している。その焼結用原料としては、粒度が微細かつ分布幅が狭く、純度が高い微粉体を使用することが必要であり、これによって一般に難焼結性である窒化物の焼結性の改善、機能の安定化、および信頼性の向上を図ることができる。さらに焼結性を向上させるために、また、希望する機能を付与するために適切な添加剤が混合される。

添加剤は通常、機械的操作によって混合される。具体的には添加剤の秤量と原料粉体への配合、混合分散媒の添加、混合機中での攪拌・混合、乾燥などの工程を経る。窒化物は水分や酸素によって容易に劣化し、しかもこのことは微粉体であるほど顕著であるが、機械的操作のすべての工程に渡って原料粉体は大気や水分と接触する可能

性がある。また、均一な分散を達成しようとして混合時間を長くすれば、混合媒体の摩耗による汚染が無視できないほど増大する。これらの問題は原料微粉体を合成すると同時に添加剤を複合すること、すなわち添加剤の *in situ* 複合によって解決できるものと予測される。

気相反応法は窒化物微粉体製造法としては、粒度が微細で均一である活性な粉体が得られることを特徴とする。しかし、そのために大気からの汚染も受けやすい。生成した粉体の取扱いは機械的操作においても不活性雰囲気（通常、アルゴンガス）の下で行うが、そこにわずかに含まれる酸素や水分でさえも捕獲して劣化してしまう。したがって、*in situ* 複合プロセスの適用は気相反応法に対して検討することが最も有意義であると考えられる。

本研究では、窒化物として窒化アルミニウム (AlN) に注目し、気相反応法による AlN 微粉体の

合成において添加剤の *in situ* 複合を行う。AlN セラミックスは優れた熱伝導性と電気絶縁性を有し、ハイブリッド IC などの電子デバイス放熱基板材料に应用されている材料である。AlN の焼結に対する添加剤としては、緻密化の促進と熱伝導率の向上に寄与するものとして一般にイットリウム (Y_2O_3) が用いられるが、AlN と Y_2O_3 を同時に気相合成することはできない。 Y_2O_3 以外では窒化イットリウム (YN) も有効であることが知られている。そこで、塩化アルミニウム ($AlCl_3$) とアンモニア (NH_3) との気相反応系にイットリウム (Y) 系化合物を原料として加えて多成分系気相反応を行い、AlN 微粉体の合成と同時に YN 微粉体も合成、複合させることを試みる。ただし、容易に入手できる無水 Y 系化合物の中で室温付近で高い蒸気圧を有するものは見当たらない。そこで、ハロゲン化イットリウムの中では融点が最も低い塩化イットリウム (YCl_3) を使用し、反応器内で蒸発させて反応帯に供給させることにする。

本研究は多成分系気相反応法によって YN/AlN 系複合粉体を合成すること、複合比の制御方法を確立すること、および複合した YN の添加剤としての作用を確認することを目的とする。

研究経過

出発原料としてはいずれも市販の $AlCl_3$, YCl_3 , NH_3 を使用した。キャリアガスとしては窒素 (N_2) を使用した。

実験装置の概略を図 1 に示す。 $AlCl_3$ は反応器外で $150\sim 200^\circ C$ に加熱して昇華させ、第 1 炉の中心位置、すなわち反応器内の最高温度部に供給した。 YCl_3 はカーボン容器に入れて出口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。 YCl_3 の蒸発温度は反応器内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 $580\sim 1100^\circ C$ に制御した。合成温度は $1100^\circ C$ とした。第 2 炉は反応器内の温度分布を制御するためのもので、合成には関係しない。

生成相は粉末 X 線回折法 (XRD) により同定した。複合比は複合粉体を大気中、 $800^\circ C$ で 5 h 加熱してアルミナ (Al_2O_3) と Y_2O_3 に酸化させてか

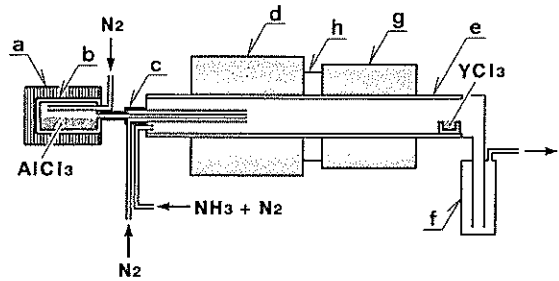


図 1. 実験装置の概略図

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 (ムライト管), f: トラップ, g: 第 2 炉, h: 断熱材.

ら、電子線マイクロアナライザ (EPMA) により Al と Y のモル比を定量して求めた。形態は走査型電子顕微鏡 (SEM) によって観察し、元素の分布は EPMA により分析した。得られた複合粉体は大気圧の N_2 雰囲気中、 $1900^\circ C$ で 2 h 焼結した。焼結体の熱伝導率はレーザーフラッシュ法により測定した。

研究成果

1. YCl_3-NH_3 系気相反応

複合粉体の合成に先立って、生成する Y 系化合物を同定するために、 $AlCl_3$ を供給せずに YCl_3 と NH_3 の気相反応を行った。この結果、反応器内部の $400^\circ C$ 以上の領域には少量の黒色の粉体が沈積し、 $350^\circ C$ 以下の領域から下流には比較的少量の白色の粉体が沈積した。

低温領域に沈積した白色の粉体については、XRD によって NH_4Cl の回折線のみが検出された。これを NH_3-N_2 気流中、 $500^\circ C$ で 2 h 加熱したところ、灰白色の粉体が得られ、これからは YN の回折線が検出された。すなわち、白色の粉体は気相反応によって生成した YN と、気相反応の副生成物である NH_4Cl との混合物であり、加熱処理の間に NH_4Cl が除去され、YN が単離されたものと考えられる。色が灰白色なのは黒色の YN が回収から加熱までの過程で大気中の水分によって加水分解され、その一部が白色の $Y(OH)_3$ あるいは $YOOH$ のような水酸化物に転化したためであると推測する。

一方、黒色の粉体はアルゴン雰囲気中に保存し

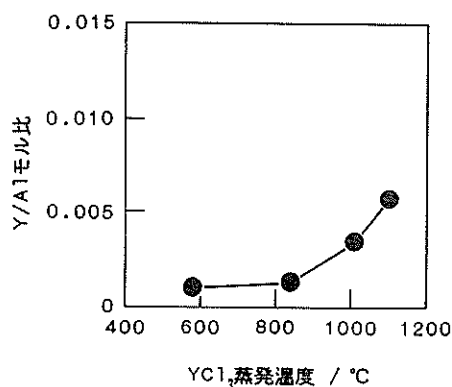


図2. YCl₃ 蒸発温度による複合比の変化
AlCl₃ 供給速度は 3 mmol・min⁻¹

ている間は黒色のままであったが、大気に触れると瞬時に灰白色に変化した。変色する前の粉体に対しては XRD を実行することはできなかった。変色した後の粉体に対しては回折線が検出されなかったが、これも同様に一部が水酸化物に転化した YN であると考えられる。

2. 複合粉体の合成

生成粉体の色は灰白色であり、これらが白色の AlN 粉体に黒色の YN が微量含まれる複合粉体であることを示した。1 回の合成において数箇所から採取した複合粉体について YN と AlN の複合比を測定したところほぼ一定の値が得られ、沈積した位置による変動は認められなかった。

この複合比は合成条件を制御することにより容易に制御できた。図 2 に Y/Al 比と YCl₃ 蒸発温度との関係を示す。Y/Al 比は YCl₃ 蒸発温度が 820°C では 0.0013 であったものが、YCl₃ 蒸発温度を高くすると大きくなり、1100°C では 0.0057 となった。これは、YCl₃ の蒸発速度が蒸発温度の上昇に伴って大きくなり、その気相中の濃度が高くなるためである。

図 3 に Y/Al 比と AlCl₃ 供給速度との関係を示す。Y/Al 比は AlCl₃ 供給速度が 3 mmol・min⁻¹ では 0.0107 であったものが、AlCl₃ 供給速度を減少させると小さくなり、1 mmol・min⁻¹ では 0.0235 となった。これは同様に気相中の AlCl₃ 濃度が小さくなるためである。

SEM により複合粉体は粒度が 0.2 μm 以下の

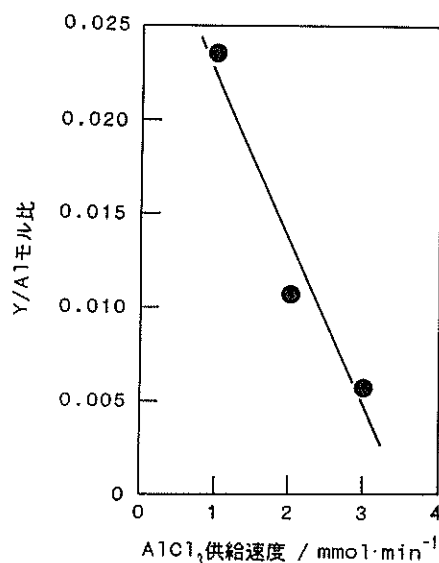


図3. AlCl₃ 供給速度による複合比の変化
YCl₃ 蒸発温度は 1100°C

微細な球状粒子から構成される様子が観察された。粗大粒子は認められず、粒度は均一であった。このことは AlN 粉体のみを合成した場合とほぼ同じ結果であり、YN の複合は AlN 粉体の粉体特性には影響を及ぼさないことがわかった。

EPMA による面分析の結果、Al と Y のどちらの元素も複合粒子全体から検出され、YN の分散が均一であることを示した。気相においては原料の気体分子すべてが均一な混合状態にある。このため、得られる複合粉体においても均一な分散状態が達成されたものと考えられる。

3. 焼結

上記の Y/Al モル比 = 0.0235 の複合粉体を焼結して焼結体を得た。比較のために無添加の AlN 粉体も同様に焼結した。得られた焼結体の X 線回折図を図 4 に示す。無添加の場合、AlN 相のほかに 27R 型酸窒化アルミニウム (Al₉N₇O₃) の存在が確認される。AlN 粒子の表面には大気中の水分によって加水分解されて生成した水酸化物の層が存在することが知られている。Al₉N₇O₃ は焼結過程において水酸化物が Al₂O₃ に転化し、さらに AlN と反応して形成されたものである。



一方、YNを複合した場合には酸窒化物は生成せず、アルミン酸イットリウムのひとつであるYAG($Y_3Al_5O_{12}$)が生成した。このことは Al_2O_3 がAlNよりもYNと優先的に反応したことを示している。

これらの破断面をSEM観察した結果、無添加の焼結体には多数の気孔が観察された。一方、複合粉体からの焼結体は図5に示すように組織は

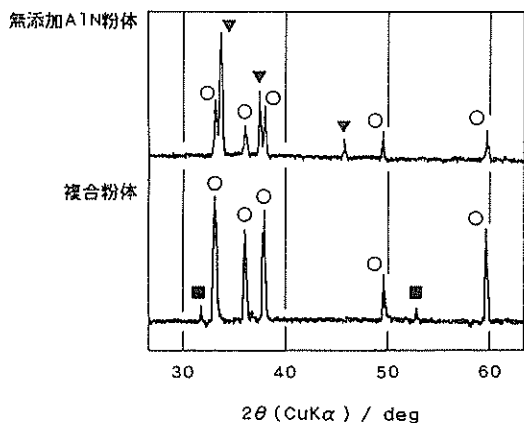


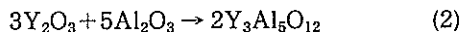
図4. 焼結体のX線回折図
○: AlN, ▼: $Al_9N_7O_3$, ■: $Y_3Al_5O_{12}$

緻密で、観察される気孔はわずかである。このようにYNはAlNの焼結助剤として作用することが確認された。粒界には周囲よりも明るい第2相の存在が認められる。EPMAにより粒界相からはAl, Y, Oが検出された。XRDとの結果も合わせて考えると、これらはYAGであると判断される。

これらの焼結体の熱伝導の値は22および180 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ と求められた。無添加の場合、かなり小さな値であるが、これはあまり緻密化しなかったこと、および熱伝導性に乏しい $Al_9N_7O_3$ の生成によるものと考えられる。一方、YNを複合した場合には著しく高熱伝導化しており、YNが高熱伝導化にも寄与したことを示している。

4. 添加剤としてのYNの作用について

AlNの焼結における Y_2O_3 の作用はよく研究されており、混入した不純物酸素を逆に利用するものであると認識されている。すなわち、 Y_2O_3 はAlN中に含まれる Al_2O_3 と反応してアルミン酸イットリウムの液相を生成し、



液相焼結機構によってAlNの緻密化を促進する。

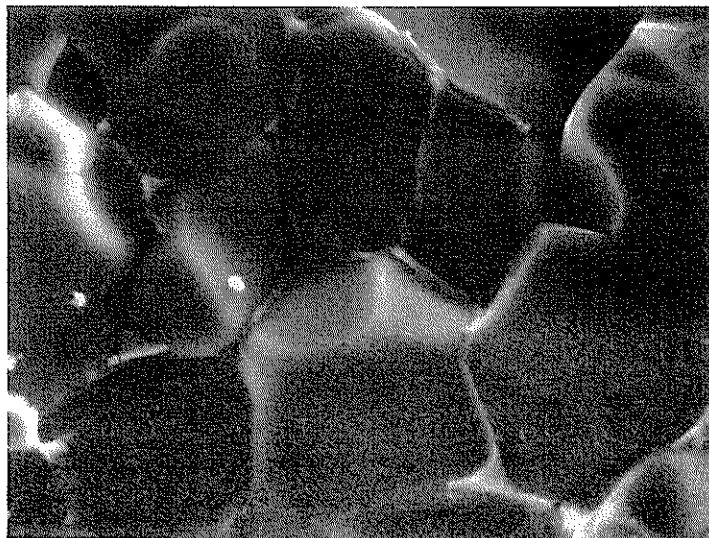
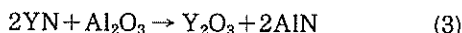


図5. 複合粉体から作成した焼結体のSEM写真.

また、 Al_2O_3 の AlN との反応あるいは固溶を抑制すること、および AlN が粒成長する際に粒内の酸素をも取り込むことによって AlN 粒子の高純度化が促進され、結果として高い熱伝導が達成される。

これに対して、 YN の作用はこれまでほとんど明らかにされていないので、ここで検討する。 $\text{YCl}_3\text{-NH}_3$ 系気相反応によって得た白色の粉体を熱処理して YN を単離し、これに Al_2O_3 を同量混合、加圧成形して Al_2O_3 製容器に入れ、 N_2 雰囲気中で 1500°C 、2 h、加熱した。その結果、XRD によって AlN の生成が認められた。この結果は以下の反応が起こったことを示している。



この反応が起こり得るものであることは自由エネルギー変化の計算によって確認した。このようにして生成した Y_2O_3 もまた、式 2 に従って Al_2O_3 と反応する。すなわち、 YN は Y_2O_3 よりも式 3 の反応の分だけ多くの Al_2O_3 を消費するので、 Y_2O_3 より優れた添加剤であると考えることができる。 YN は AlN と同様に大気中で不安定であるため機械的混合は適当ではなく、*in situ* 複合プロセスの利用が最も相応しいと考えられる。

今後の課題と発展

本研究では、多成分系気相反応法によって AlN に添加剤として YN を *in situ* 複合できること、複合比は原料の供給速度によって制御できること、および複合した YN は AlN の焼結に対して緻密化の促進と熱伝導の向上に寄与することを見

出した。また、 YN は Y_2O_3 よりも不純物酸素の固定能力が大きいことを推定した。今後、実際に Y_2O_3 を機械的に混合して得た混合粉体からの焼結と結果を比較し、本法の優劣を検証する予定である。不純物酸素の混入については定量的に評価すべきではあるが、それは非常に困難なので、得られた焼結体の熱伝導や微細構造の比較から推定したい。

本研究は AlN を対象にして行ったが、他の窒化物に対しても応用可能であることは容易に推察される。とくに、 Y 系化合物が添加剤として有効である窒化物、例えば窒化ケイ素 (Si_3N_4) に対してほとんど変更が無いまま展開できると考えられる。

謝 辞 EPMA に関して新潟大学歯学部小林正義技官に、レーザーフラッシュ法に関して新潟県工業技術センター複合材料科湯田敏秀科長に多大なるご協力を得ました。ここに記して感謝の意を表します。

発表論文リスト

口頭発表

- 1) 木村勇雄, 庭野淳一, 堀田憲康, 田中真人: $\text{YCl}_3\text{-AlCl}_3\text{-NH}_3$ 系気相反応による微粒子複合粉体の合成, 日本化学会第 62 秋季年会講演予稿集 1 (1991) p. 292.
- 2) 浅田 洋, 木村勇雄, 堀田憲康, 田中真人: 気相反応法により合成した YN/AlN 系複合粉末の焼結, 日本セラミックス協会 1992 年年会予稿集 (1992) p. 26.