

## 学位論文題名

## 窒化アルミニウム粉末の合成とその焼結に関する研究

## 学位論文内容の要旨

窒化アルミニウム(AIN) セラミックスは、耐熱性と耐食性に優れ、高い熱伝導率とシリコンに近い熱膨張係数の値を持っているので、ハイブリッドICの基板材料としての応用が期待されている。しかしながら、その特性は焼結用原料となるAIN粉末の性質に著しく依存しているため、より優れた基板材料を作製するためにはその合成法を探索することが必要である。本研究では、従来から行われている気相反応法および直接窒化法にさらに改良を加え、AIN微粉末を合成し、その生成機構を明らかにするとともに、得られた粉末の形態、純度、特性などを評価した。さらに、 $Y_2O_3$ を添加した焼結体の特性を従来あるものと比較することによって、それぞれの合成法の妥当性を検討した。また、これらの新しい粉末合成法を応用して、AIN系複合粉末を合成するための新規な手法を開発した。

気相反応法では、 $AlCl_3-NH_3$ 系の反応によってAIN粉末を合成した。目的とする粉末は反応温度600℃以上で生成し、500℃以下ではバルク状のAIN結晶やAIN膜だけが生成した。反応温度1100℃以下では、メジアン径が1μm以下の微細で均一な粒径を持つ結晶質AIN微粒子が反応器内に沈積した。反応温度が高域にある $AlCl_3$ 供給口付近にはこれら微粒子の他に、柱状結晶がその中心から放射状に成長した形態の粒子が沈積した。反応温度1100℃では、メジアン径0.18μmのAIN微粒子だけが沈積した。生成した粉末の粒径は反応温度が高いほど、また、ガス総流量が大きいほど微細となり均一になった。結晶性は反応温度が高いほど高くなった。これらAIN粉末に含まれる不純物酸素量は5.3wt%であり、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AIN粉末に比べると少ない値であった。さらに、 $AlCl_3-NH_3$ 系に $YCl_3$ を加えた多成分系の気相反応によって、YN/AIN系複合粉末を合成することができた。AINとYNとの複合比はそれぞれの原料供給速度に依存して容易に制御することができ、YNはこれら複合粒子中で少なくとも1μm以下で均一に分散していることが明らかとなった。

つぎに、 $Al-N_2$ 系による直接窒化反応について検討した。従来の方法では反応熱によって生成物が凝集するので、微細なAIN粉末を得ることができない。このため反応熱を放散し、さらに粒子間の衝突を減少させるために、流動層の希薄相を利用して浮上式窒化法により反応を行った。その結果、凝集のない0.1~0.2μmの粒径が揃ったAIN微粉末を合成することができた。AINへの転化率は反応温度が高いほど、また、流動層の空塔速度が小さいほど大きくなった。温度1500℃以上で転化率100%のAIN粉末が得られた。

反応器内を浮上するAl粒子の流れが層流である場合には、速度分布にしたがって滞留時間分布が生じ、窒化反応しない粒子が含まれるために転化率は小さい値になった。しかしながら、反応温度が高く、空塔速度が小さくなるにつれて流れは乱れ、乱流になることが見出された。この場合には、転化率が100%近くになった。このことはAl液滴表面上に形成されたAIN層が熱応力により爆発的に崩壊することをしめしている。浮上窒化法にお

る反応は、つぎのような機構により進行することを明らかにした。まず、原料Al粒子が溶融しその液滴表面上で気液反応によるAlN層の形成する。ひきつずき、この層に取り囲まれた内部の溶融Alが膨張し、その熱応力によってAlN層が崩壊する。さらに、Al融液が蒸発し、それが気相反応によって窒化されてAlNが形成される。

浮上窒化法はきわめて簡単な原理に基づいているので、高純度の原料を使用すると生成物の純度を高めることが可能である。この装置に改良を加え、不純物酸素量(0.9~1.2wt%)がきわめて少い市販品に匹敵する値を持つAlN粉末を連続的に得ることを可能にした。また、高純度の原料がそのまま窒化するので、反応温度を1450℃まで低下させることができた。さらに、反応ガスとしてNH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>混合ガスを使用すると反応温度1250℃でAlN粉末を合成することができた。この温度は同じ流速のN<sub>2</sub>だけを使用して合成した場合よりも300℃も低い温度であり、しかも生成粉末は微細であった。NH<sub>3</sub>を使用すると、AlN層の形成が促進されて熱応力による爆発的崩壊が容易に起こるので、低温で反応が進むことになった。

気相反応法によって合成したAlN粉末にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を1wt%添加して、1900℃C、無加圧で焼結すると、27R型酸窒化物が生成し、緻密化は進まなかった。この焼結体の微細構造は矩形粒子を含むいわゆる繊維状構造であった。このような矩形粒子は焼結の進行を妨げ、周囲には多数の大きな気孔が存在していた。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量を増すと焼結は進行し、酸窒化物生成量は減少した。これは不純物酸素がY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と反応し、アルミン酸イットリウムとして粒界相に固定されたためである。添加量10wt%では酸窒化物は生成はまったく認められず、十分に緻密化し、その熱伝導率は187W・m<sup>-1</sup>・K<sup>-1</sup>に達した。これは市販品からのAlN焼結体に匹敵する値であり、この方法で作製したAlN微粉末は十分実用に供することができるものと確認できた。また、多成分系気相反応により合成したYN/AlN複合粉末もまた十分に緻密化し、その熱伝導率は180W・m<sup>-1</sup>・K<sup>-1</sup>の値が得られた。この複合粉末中のYNは焼結助剤として作用し、焼結までの過程で水酸化物を経て酸化物に転化し、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加と同様に作用し、粒界相に不純物酸素を固定したものと推定した。

浮上窒化法によって合成したAlN粉末にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を1~5wt%添加して1900℃の温度で焼結すると、どの添加量でも十分に緻密化が進行した。焼結体の熱伝導率はY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量が多いほど、また、原料に含まれる不純物酸素量が少ないほど高い値を示した。加圧焼結よりも無加圧焼結のほうが高い熱伝導率の値を持つ焼結体を得られた。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量5wt%、32時間、無加圧で得た焼結体の熱伝導率は220W・m<sup>-1</sup>・K<sup>-1</sup>に達した。これも気相反応法によって得た粉末同様に実用に供するものであった。

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加による焼結体の熱伝導度の向上は、液相焼結機構によって焼結が促進されること、不純物酸素が粒界相に固定してAlN内への固溶を抑制すること、および粒成長に伴って粒界相への固定が促進されることなどを明らかにした。

以上の結果から、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。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 小 平 紘 平  
副 査 教 授 稲 垣 道 夫  
副 査 教 授 古 市 隆 三 郎  
副 査 教 授 千 葉 忠 俊  
副 査 教 授 嶋 田 志 郎

## 学位論文題名

### 窒化アルミニウム粉末の合成とその焼結に関する研究

窒化アルミニウム (AlN) セラミックスは、耐熱性と耐食性に優れ、高い熱伝導率とシリコンに近い熱膨張係数の値を持っているので、ハイブリッド IC の基板材料としての応用が期待されている材料である。しかしながら、AlN 粉末の焼結性はその原料の性状に著しく依存しているため、より優れた基板材料を作製するためにはその合成法を探索することが必要である。本研究においては、優れた AlN 粉末の新しい合成法を確立するとともに、その焼結を行い、合成粉末の特性評価を行っている。

著者は、従来から行われている気相反応法および直接窒化法に改良を加えて、AlN 微粉末を合成し、その生成機構を明らかにするとともに、得られた粉末の形態、純度、特性などを評価した。また、 $Y_2O_3$  を添加した焼結体の特性についても評価し、それぞれの合成法の妥当性を検討している。

まず、気相反応法では、 $AlCl_3-NH_3$  系の反応によって AlN 粉末を合成した。目的とする粉末は反応温度  $600^\circ C$  以上で生成した。反応温度  $1100^\circ C$  以下では、メジアン径が  $1\ \mu m$  以下の微細で均一な粒径を持つ結晶質 AlN 微粒子が反応器内で得られている。生成した粉末の粒径は反応温度が高いほど、また、ガス総流量が大きいほど微細となり均一になることを明らかにしている。これら AlN 粉末に含まれる不純物酸素量は  $5.3\ wt\ \%$  であり、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い値であった。さらに、 $AlCl_3-NH_3$  系に  $YCl_3$  を加え多成分系に拡張した気相反応によって、YN/AlN 系複合粉末を合成している。AlN と YN との複合比はそれぞれの原料供給速度に依存して容易に制御することができる。また、YN はこれら複合粒子中で  $1\ \mu m$  以下で均一に分散していることを明らかにした。

つぎに、 $Al-N_2$  系による直接窒化反応について検討した。従来の方法では反応熱によって生成物が凝集するので反応熱を放散し、さらに粒子間の衝突を減少させなければならない。したがって、流動層の希薄相を利用して、浮上式窒化法により合成を行った。その結果、凝集のない  $0.1\sim 0.2\ \mu m$  の粒径が揃った AlN 微粉末を合成することができた。AlN への転化率は反応温度が高いほど、また、流動層の空塔速度が小さいほど大きくなり、温度  $1500^\circ C$  以上で転化率  $100\ \%$  の AlN 粉末を得ている。浮上式窒化法における反応は、原料 Al 粒子が溶融しその液滴表面上で気液反応による AlN 層が形成する。ひきつずき、この層

に取り囲まれた内部の溶融Alが膨張し、その熱応力によりAlN層が崩壊する。さらに、Al融液が蒸発し、それが気相反応によって窒化されてAlNが形成される。

浮上窒化法はきわめて簡単な原理に基づいているので、高純度の原料を使用すると生成物の純度を高めることが可能である。この方法に改良を加え、AlN粉末を連続的に合成することを可能にした。さらに、不純物酸素量(0.9~1.2wt%)がきわめて少い粉末を得ている。また、反応ガスにNH<sub>3</sub>を加えたNH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>混合ガスを使用すると、比較的低温(反応温度1250℃)でAlN粉末を合成することができた。このような低温で進む反応機構の詳細を明らかにしている。

気相反応法によって合成したAlN粉末にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加して、1900℃で焼結し、高密度の焼結体を得ている。この緻密化は不純物酸素がY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と反応し、アルミン酸イットリウムとして粒界相に固定されたためであると結論している。添加量10wt%では十分に緻密化し、その熱伝導率は187W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>に達している。この値は市販品のAlN焼結体に匹敵している。この方法で作製したAlN微粉末は十分実用に供することができることを確認している。また、多成分系気相反応により合成したYN/AlN複合粉末もまた十分に緻密化し、その熱伝導率は180W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>の値が得られた。この複合粉末中のYNは、焼結までの過程で水酸化物を経て酸化物に転化し、粒界相に不純物酸素を固定したものと推定している。

浮上窒化法によって合成したAlN粉末にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加して1900℃で焼結すると、どの添加量でも十分に緻密化している。焼結体の熱伝導率はY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量が多いほど、また、原料に含まれる不純物酸素量が少ないほど高い値を示した。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量5wt%、32時間、無加圧で得た焼結体の熱伝導率は220W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>に達した。これも気相反応法によって得た粉末同様に実用に十分供するものである。

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加による焼結体の熱伝導度の向上は、液相焼結機構によって焼結が促進されること、および不純物酸素が粒成長に伴って粒界相に固定してAlN内への固溶を抑制することなどによるものである。

以上の結果から、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結論している。

これを要するに、著者は、AlN微粉末の合成に気相反応法および浮上窒化法を適用し、基板材料の作製とその評価に新しい知見を得たものであり、材料工学の発展に貢献するところ大である。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。