

学術論文

5.8 GHz マイクロ波照射を利用した アルミナの炭素熱還元窒化による AlN 合成 AlN Synthesis via 5.8 GHz Microwave Carbothermal Reduction-nitridation of Alumina

佐藤 夏来、福島 潤*、林 大和、滝澤 博胤
Natsuki Sato, Jun Fukushima*, Yamato Hayashi and Hirotsugu Takizawa

東北大学大学院工学研究科応用化学専攻
〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-07

Dept. of Appl. Chem. Graduate School of Engineering, Tohoku University, 6-6-07, Aoba Aramaki, Sendai, Miyagi,
980-8579, Japan

corresponding author*, e-mail address: jun.fukushima.d5@tohoku.ac.jp

キーワード: 5.8 GHz マイクロ波、炭素熱還元窒化、AlN

Keywords: aluminum nitride, carbothermal reduction and nitridation, semiconductor oscillator

Abstract

Aluminum nitride (AlN) was synthesized by carbothermal reduction and nitridation from a mixture of Al_2O_3 and carbon black by 5.8 GHz microwave E-field irradiation using single-mode cavity. The apparent activation energy was analyzed by Arrhenius plot of the nitridation ratio of the synthesized samples. The value was smaller than that in previous research using 2.45 GHz microwave irradiation. Samples synthesized by microwaves at 1000-1100 °C were able to maintain the spherical shape of pristine alumina, but the samples at 1200 °C or higher were sintered.

1. 緒言

窒化アルミニウム(AlN)は、高熱伝導性、高電気絶縁性、低誘電率などの性質を持つ。電子機器の小型化に伴ってデバイスの集積化が進んでおり、電子機器内の放熱制御はデバイスのパフォーマンスを維持するために必須となっている。そのため、半導体封止材料や放熱シートの高性能化が課題となっている。一般的に、放熱材料として、熱伝導性の高さ、加工の容易さから主に樹脂と高熱伝導性フィラーを混合させた複合材料が用いられている¹。高熱伝導性フィラーとしては、低コストかつ化学的安定性に優れる SiO_2 フィラーがよく使用され

ているが、 SiO_2 の熱伝導率は比較的低いため、高熱伝導率セラミックスを用いた放熱材料の開発が望まれる。高熱伝導率を有する材料のうち、 BeO は毒性があり、 BN は原料のホウ素が高価であるほか、 Si_3N_4 は熱伝導に異方性があるなどの問題点がある。このような背景から本研究では AlN に着目した^{2,3}。

AlN の工業的合成法として、Al を直接窒化させる直接窒化法、プラズマ等による気相合成法等、 Al_2O_3 を炭素により還元窒化させる炭素熱還元窒化法がある。中でも炭素熱還元窒化法は作業工程が簡便で、生成粒子

の球形度、表面平滑性が高いという利点がある。一方で、従来型の作製方法では 1700 °C以上の高温で数時間加熱が必要であり、プロセスが高コストとなる。

先行研究では、この炭素熱還元窒化法に 2.45 GHz 帯のマイクロ波を用いることで、炭素熱還元窒化反応の低温化、短時間化が報告されている⁴⁵。マイクロ波プロセス下では、炭素の自己発熱を活用することで効率的に試料を高温にできる。また、原料炭素-Al₂O₃間に選択加熱反応場が形成されるなど、特異的な反応場が還元窒化反応を促進すると考えられている。選択加熱は材料の誘電率やマイクロ波の電界強度と相関があり、かつこれらはマイクロ波周波数に依存する。そこで本研究では、5.8 GHz シングルモード型マイクロ波照射装置を用いて実験を行い、マイクロ波周波数がアルミナの炭素熱還元窒化反応に及ぼす影響について速度論的観点から検討した。

2. 実験方法

Al₂O₃ ($D_{50}=0.3\ \mu\text{m}$)とカーボンブラック($D_{50}=16\ \text{nm}$)を Al₂O₃:C=1:10 mol となるよう秤量し、エタノールを用いて湿式混合した後、乾燥させ混合粉末を得た。外径 $\phi 7\ \text{mm}$ ×内径 $\phi 5\ \text{mm}$ の石英管に混合粉末を 0.03 g を充填し、粉末両端を石英ウールで封じた。石英管を矩形シングルモード型キャビティ(TE103)の電場強度最大位置にセッティングし、窒素 0.5 L/min 流通下で、所定の温度になるようマイクロ波照射を行った。マイクロ波照射は 5.8 GHz 半導体発振器(アルモテック株式会社製)を用いて行い、スリースタブチューナーおよびプランジャーで手動制御を行った。試料の測温はキャビティ上部から放射温度計(ジャパンセンサー製 FTKX-PNE0300-0300S201-000)により測定するとともに、下部にサーモグラフィーカメラ(Thermal Imager optiris PI 05M)を設置し、温度分布を測定した。温度保持後、マイクロ波照射を停止し、窒素を流通させたまま室温になるまで静置した。その後、試料を電気炉で 700 °Cの大気中で 5 h 加熱し、残留炭素を除去した。

比較として、管状炉による AlN 合成実験を行った。アルミナボート上にサンプル 0.1 g を乗せ管状炉内にセッティングし、窒素を 0.5 L/min で流通させながら、8 °C/min で昇温し、1000 °Cで温度保持を行った。また、マ

イクロ波照射中の発行分光測定をイメージ分光システム CLP-105UV 型(分光計器株式会社製)により行い、ガス励起による反応促進効果について調査した。

合成後試料の分析は粉末 X 線回折 (XRD)により行い、ピーク強度から試料の窒化率を算出した。また、粒子形態について、走査型電子顕微鏡(SEM)により表面状態を観察した。

3. 結果

まず、通常加熱との差異を示すために行った管状炉加熱比較実験の結果を示す。図 1 に、原料および管状炉加熱後、5.8 GHz マイクロ波加熱後試料の XRD 結果を示す。

加熱温度・時間はどちらも 1000 °C、30 min で賞味約 60W で到達した。管状炉加熱では AlN は生じなかったが、マイクロ波加熱では AlN が生成した。よって、マイクロ波による還元窒化反応促進効果が示唆される。

次に、5.8 GHz マイクロ波照射により生成した粒子のうち、保持時間 10 min に固定した条件で合成したサンプルの XRD パターンを図 2 に示す。サンプル温度が上昇するほど AlN ピーク強度が増大した。また、加熱に

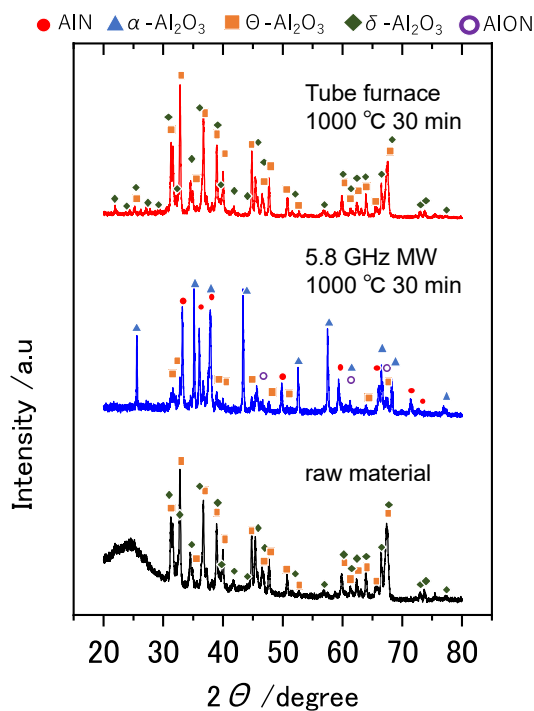


Fig. 1. XRD results of raw material and heated samples.

より raw material には認められなかった α - Al_2O_3 ピークが観察されるようになり、マイクロ波加熱により θ 、 δ - Al_2O_3 が α - Al_2O_3 に相転移したことがわかった。

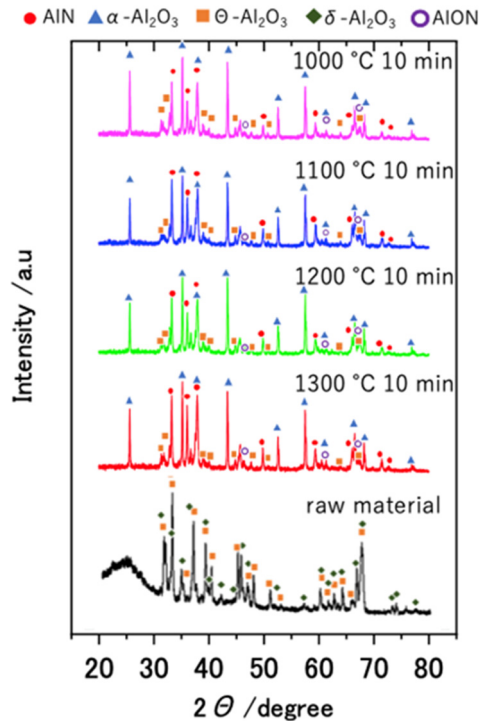


Fig. 2. XRD results of samples which irradiated with 5.8 GHz microwaves at various temperature in 10 min.

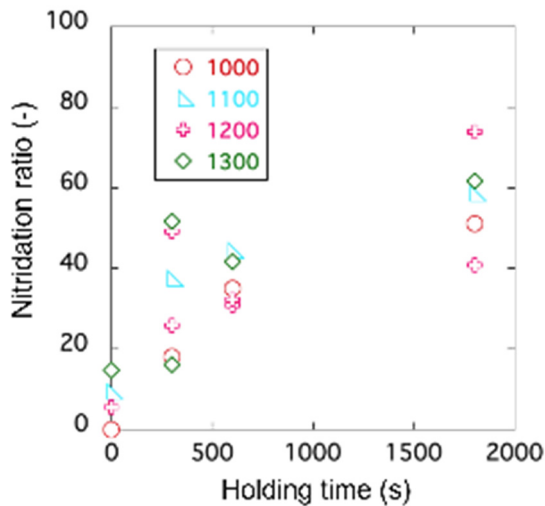


Fig. 3. Time dependence of nitridation ratio of the samples synthesized by 5.8 GHz single-mode microwaves

Table 1 Nitridation ratio of the samples synthesized by 5.8 GHz single-mode microwaves

	0 min	5 min	10 min	30 min
1300 °C	14.9	16.1 51.7	41.6	61.8
1200 °C	5.53	25.9 49.3	30.8 32.3	40.8 74.0
1100 °C	9.58	37.5	44.4	58.6
1000 °C	0.0	17.9	35.0	51.1

XRD パターンより各相のメインピーク強度を用いて窒化率を算出した結果を図 3、表 1 に示す。保持温度が高く、保持時間が長いほど高窒化率になる傾向がみられた。窒化率は 30 分保持で、最大 80% 程度であった。何点か同条件で実験を行なったが、窒化率にばらつきが生じた。これは保持温度を放射温度計でサンプル表面を計測した値を採用しているためであると考えている。この点についてはサーモグラフィーカメラで温度分布を測定した結果を示しながら追って考察する。

マイクロ波周波数の反応促進効果について調査するために、反応速度論に基づき活性化エネルギーを算出した。マイクロ波照射による Al_2O_3 の炭素熱還元窒化反応の進行について未反応核モデルを適用した^{6,7}。律速段階をガス境膜拡散、表面化学反応、 Al_2O_3 -AlN 層間拡散の三段階の中から決定した。ガス境膜拡散、表面化学反応では良好な線形関係を示さず、本実験における律速段階は図 4 の AlN- Al_2O_3 層間拡散であると結

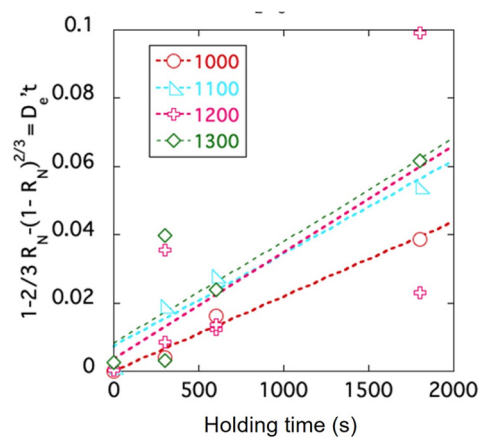


Fig. 4. Plots of $\{1-2/3(1-R_N)-(1-R_N)^2\}$ against reaction time between 0 and 2000 s for the data given in Table 1.

論した。一般的に未反応核モデルが適用できるとき、

低温では化学反応の抵抗が大きいため界面化学反応律速になりやすく、高温では相対的に拡散の抵抗が大きくなるため生成物層間拡散律速となりやすい²⁸。本実験では 0.5 L/min で窒素を流通させながら実験を行なっているためガス拡散は律速にならなかったと考えられる。

AlN-Al₂O₃ 層間拡散律速式から求めた D'_e (AlN-Al₂O₃ 層間拡散係数) を用いて作成した 5.8 GHz マイクロ波照射による炭素熱還元反応のアレニウスプロットを図 5 に示す。アレニウスプロットから算出した活性化エネルギーは 18.7 kJ/mol であった。この値は、通常加熱の先行研究の 757.4 kJ/mol⁷ や、250 kJ/mol⁸ よりも大幅に小さくなった。

先行研究では α -Al₂O₃ を使用していたのに対し、本研究で用いた Al₂O₃ は、 θ -Al₂O₃、 δ -Al₂O₃ であった。これらは Al 配位数が AlN と同一の 4 配位でありトポタクティックに反応が進行するため活性化エネルギーが減少したと考えられる。

活性化エネルギーについて、Chikami らは 2.45 GHz 電磁界集中型マイクロ波照射装置を用いた時 79.9 kJ/mol であったと報告している⁵。本実験で算出した活性化エネルギーは 5.8 GHz シングルモード型マイクロ波照射装置を用いて 18.7 kJ/mol であり、周波数の増加により活性化エネルギーが低下する傾向がみられた。誘電損失などのパラメーターは周波数に依存するため、

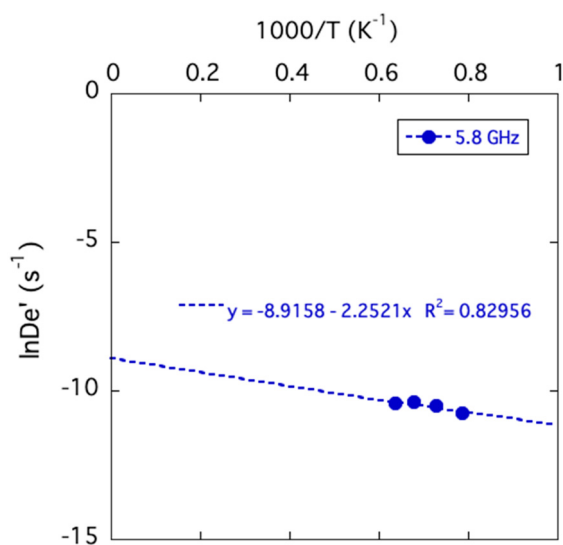


Fig 5. Arrhenius plots of $\ln D'_e$ against T^{-1} .

加熱挙動も同様に変化すると考えられる。一方で、サンプル量やマイクロ波出力、マイクロ波照射装置の発振器、キャビティの違いによる共振性能などの条件が同一ではないため、周波数のみが活性化エネルギー低下に寄与したと断定することはできない。

次に、マクロなサンプル内温度分布が窒化率に及ぼした影響を考察する。5.8 GHz シングルモードマイクロ波加熱中、サンプル上部から放射温度計で温度計測を行い 1000 °C を示している時、サンプル下部から同時にサーモカメラで温度を計測した結果を図 6 に示す。

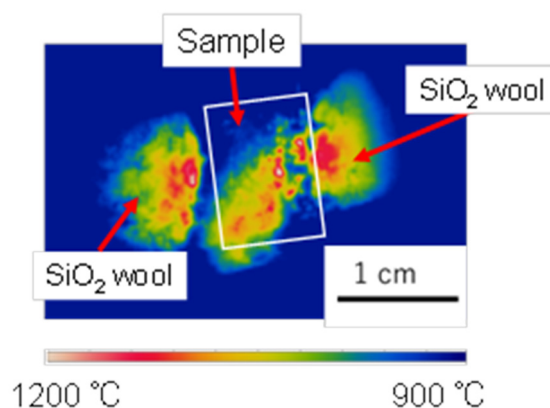


Fig. 6. Thermographic image during 5.8 GHz microwave heating at 1000 °C.

図 6 内の白枠はサンプル粉末が充填されている範囲を示している。図 6 左から常温の窒素を 0.5 L/min で流通させているため冷却されていることに加えて、シングルモードキャビティ内での昇温挙動に分布があるためにこのような温度分布が発生したと考えられる。本実験で用いたサーモカメラは 900 °C 未満を検出できないため、最低温度は不明であるが、最大で 1200 °C に到達する部分が存在していた。放射温度計で示された 1000 °C と一致する部分は少なく、広い温度分布となっていた。しかし、放射温度計で得られた温度と、実際のサンプル内の最高温度が異なることを考慮しても、通常の電気炉加熱で Al₂O₃ を炭素熱還元窒化法で窒化させるには 1500 °C 以上まで昇温する必要があるため、熱的効果のみでは図中の最大温度 1200 °C では炭素熱還元窒化は進行しないと考えられる。以上の点から、マイクロ波プロセス特有の急速加熱効果およびその他の促進効果で窒化されたことが示唆される。

次に、1000 °C保持サンプルの結果をサーモカメラで得られた最高温度の 1200 °Cと仮定し、1300 °C保持サンプルと仮定の活性化エネルギーを求めた。アレニウスプロットを図7に示す。

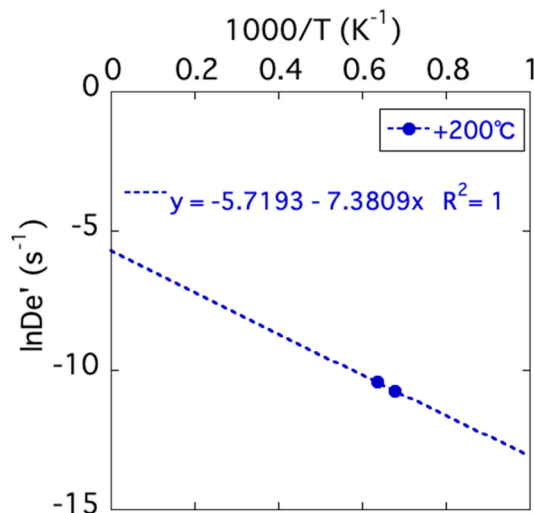


Fig. 7. Hypothetical Arrhenius plot assuming 1200 °C for the results of the 1000 °C holding.

仮想的なアレニウスプロット、つまり放射温度計表示での 1000 °Cをサーモグラフィーで確認した最高温度 1200°Cと仮定した場合は、活性化エネルギーの値は 61.0 kJ/mol であった。実験値をそのまま用いた場合の活性化エネルギーは 18.7 kJ/mol であり、マクロな温度勾配を考慮しても先行研究と比較して十分に小さい値が得られた。オーダーが変わるまで至らず、活性化エネルギーの変化は比較的小さいと言える。以上よりマクロな温度分布が存在する影響は小さいといえ、放射温度計で示された温度よりも高温あるいは低温部分が存在することを考慮しても、別のマイクロ波加熱による反応促進効果が存在していることが示唆された。

また、5.8 GHz マイクロ波照射中に分光測定を行なった。140 W 付近まで出力を上げてから数秒間 N₂、CN に由来すると考えられるプラズマが生じた。これは炭素熱還元実験時(入射パワー: 100 W 程度)と同等かそれ以上の高出力である。5.8 GHz シングルモード マイクロ波照射装置を用いた際に N₂、CN 由来のプラズマが発生し、プラズマが反応促進に寄与したことが示唆されたが、マイクロ波が低出力のときにプラズマが確認できなかったことや、局所的かつ短時間であったことか

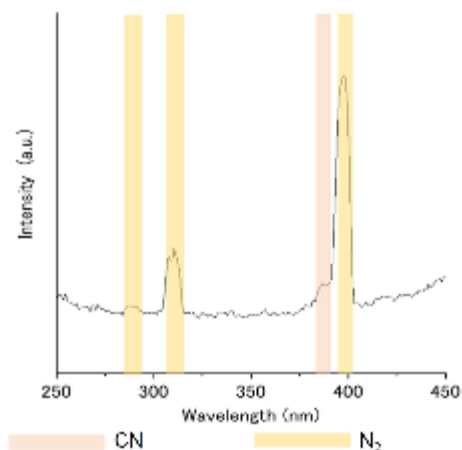


Fig. 8. Emission spectra during 5.8 GHz E-field microwaves on 140 W.

ら、活性化エネルギー低下にどの程度寄与していたかは不明である。

最後に、ミクロな選択加熱の点からマイクロ波炭素熱還元窒化反応が促進されるメカニズムを考察する。本系では原料に Al₂O₃ と C を用いており、C が選択加熱されると強く推定される。よって、C が加熱されることにより、Al₂O₃、C の固固反応である素反応 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{C} \rightarrow \text{Al}_2\text{O} + 2\text{CO}$ が急速に進行することが考えられる。アルミナは難還元酸化物であるため、アルミナ還元反応が高速化することにより総括反応の見かけ速度も上昇したと考える。

最後に、生成後試料の電子顕微鏡像を図9, 10に示す。サンプル保持温度 1000-1100 °C程度では原料 Al₂O₃ の球状を維持していたが、1200 °C以上では多くの粒子が焼結し、粗大な粒子に変化していた。高温では焼結が進行してしまうため、形態保持された AlN 粒子を合成するためには低温、長時間で反応を進行させる必要がある。

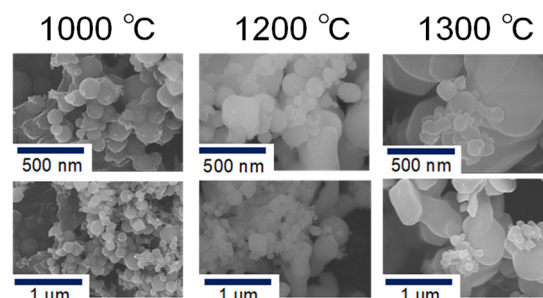


Fig. 9. SEM images of samples (10 min).

また、1300 °C保持サンプルなどで見られるように、原料の大きさと形状を保った粒子と粗大化した粒子が混在していた。3.1.4 節で示したように、サンプル内に数百°Cの温度分布が存在したことから、高温の部分で焼結が進行し、低温の部分では球形が保たれたと推察される。

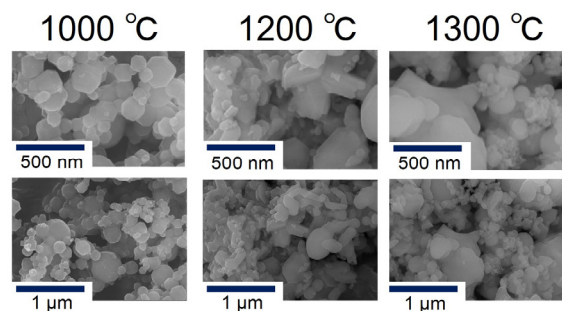


Fig. 10. SEM images of samples (10 min).

4. 結論

5.8 GHz マイクロ波照射によって作製した試料の XRD パターンより窒化率を算出した。律速段階を AlN-Al₂O₃ 層間拡散であると仮定し、炭素熱還元反応における見かけの活性化エネルギーをアレニウスプロットから算出した。その結果、本実験の見かけの活性化エネルギーは 18.7 kJ/mol となり、高周波数のマイクロ波による活性化エネルギー低下が示唆された。また、マイクロ波照射中の温度分布をサーモグラフィーで観察した際、サンプル内の一部にマイクロ波が集中し、放射温度計で計測した値を上回る箇所が存在していたが、通常加熱では反応しない温度域であった。また、その温度差を考慮しても活性化エネルギーは通常加熱の先行研究と比較して十分小さいことからマクロな温度分布が存在することの影響は小さいことがわかった。

引用文献

1. S. Yu et al., *Composites Part A: Appl. Sci. Manufact.*, **33**, 289-292 (2002).
2. H. Chen, et al. *Progress in Polymer Science*, **59**, 41-85 (2016).
3. C. Hsieh and S. Chung, *J. Appl. Polym. Sci.* **102**, 4734-

4740 (2006).

4. H. Chikami et al. *J. Am. Ceram. Soc.* **99**, 3540-3545, (2016).
5. H. Chikami et al. *J. Am. Ceram. Soc.* **101**, 4905-4910, (2018).
6. A. Shimizu and Y. Hao, *J Am Ceram Soc.* **80**, 557-68 (1997)
7. M. Gálvez et al., *Ind Eng Chem Res.* **46**, 2047-2053 (2007).
8. K. Komeya, E. Mitsuhashi, and T. Meguro, *J. Ceram. Soc. J.* **101**, 377-382 (1993).

Manuscript received: Aug. 26, 2022

Revised: Oct. 1, 2022

Accepted: Oct. 6, 2022