

# 高純度アルミナの新規開発

住友化学(株) 基礎化学品研究所  
藤原進治  
田村泰章  
真木一  
東紀史  
竹内美明

## Development of New High-Purity Alumina

Sumitomo Chemical Co., Ltd.  
Basic Chemicals Research Laboratory  
Shinji FUJIWARA  
Yasuaki TAMURA  
Hajime MAKI  
Norifumi AZUMA  
Yoshiaki TAKEUCHI

Sumitomo's high-purity alumina has been manufactured by the method of hydrolysis of aluminum alkoxide since 1981, and the present production capacity is 1500t/Y. High-purity alumina is used in areas such as displays, energy, automobiles, semiconductors and computers and demand for it is growing steadily.

In this paper, a general view of recent applications for high-purity alumina is introduced, and our newly-developed high-purity alumina products are also described.

### はじめに

アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) は、耐熱性、絶縁性、耐摩耗性、耐食性といった優れた物理的、化学的特性とを有することから、各種用途に幅広く使用されている。

汎用的なアルミナは、ボーキサイトを出発原料にした、いわゆるパイヤー法によって製造される、純度が99.6 ~ 99.9%のアルミナであり、耐火物やスパークプラグ、IC基板用途に広く用いられている。

また、アルミナ純度が99.99%以上で、微粒で均一な粒子径を有することを特徴とする高純度アルミナは、高圧ナトリウムランプ用透光管、時計窓用サファイア等の単結晶材料、高強度セラミックス工具、磁気テープ用研磨材などに幅広く使用されてきた。近年では、表示材料、エネルギー、自動車、半導体やコンピューターといった高い成長が期待される分野での需要が拡大している。

当社では、これらの市場ニーズに応えるべく、アルミニウムアルコキシドの加水分解法というユニークな製法による量産技術を確認し、1981年に250t/Yのプラントを建設し、その後能力増強を重ねて、

2004年には1500t/Yに増強し、様々な用途に適合するように品質の制御された、多機能性の高純度アルミナ粉末を開発してきた<sup>1)~10)</sup>。

本稿では、高純度アルミナの製造技術および用途展開についての現状と将来像について述べる。

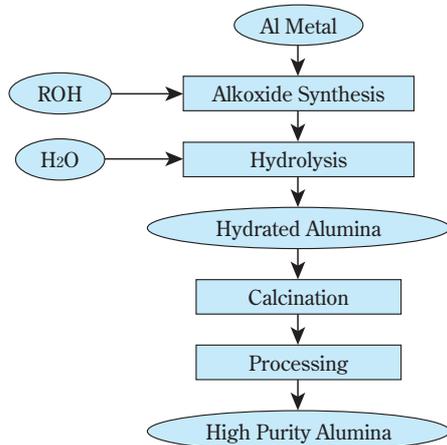
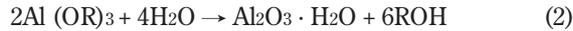
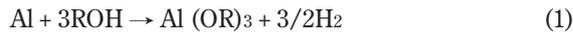
### 高純度アルミナの製造技術

高純度アルミナの工業的な製造方法としては、アンモニウム明ばんの熱分解法<sup>11)</sup>、アンモニウムアルミニウム炭酸塩 (AACH) の熱分解法<sup>12)</sup>、アルミニウムの水中火花放電法<sup>13)</sup>、気相酸化法<sup>14)</sup>等が知られているが、ここでは、当社が採用しているアルミニウムアルコキシドの加水分解法ならびに新規製造技術を紹介する。

#### 1. アルミニウムアルコキシドの加水分解法

この方法は、Fig. 1および下記反応式(1)から(3)に示すように、金属アルミニウムとアルコールとの反応から高純度のアルミニウムアルコキシドを合成し、加水分解してアルミナ水和物を得た後、これを

焼成して高純度アルミナを得る方法である。



**Fig. 1** Manufacturing process of High Purity Alumina by alkoxide method

この方法では、生成したアルミニウムアルコキシドを蒸留等の操作により精製でき、高純度のアルミニウムアルコキシドを得ることができる。また、アルミニウムアルコキシドの加水分解速度は非常に速く、微粒のアルミナ水和物が生成しやすいことから、加水分解および乾燥時の条件を適切に制御して、強固な凝集粒子を生成させないことが重要である。

加水分解によって得られたアルミナ水和物（例えば、ペーサイト（Boehmite））は、加熱により $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ を経て、高温安定相である $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ となる。高温安定相の $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 以外の各種アルミナは、中間アルミナと呼ばれ、一次粒子が数十nmの超微粒子である。

中間アルミナから $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ への転移は、中間アルミナ間の転移と異なり酸素の充填の再配列（立方最密六方最密）を必要とする転移であり、1200 以上の高温を要する。 $\alpha$ 化転移は、 $\alpha$ 結晶の核発生が律速である。この際に発生する $\alpha$ 核の密度は低く、一旦核発生がおこると、周囲の中間アルミナからの物質移動によって急激に粒成長し、ミクロンオーダーの樹枝状の $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子となる。

従って、微粒子で粒度分布の均一な $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を得るためには、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の核生成を不均一にするような要因を排除し、焼成時の温度分布の均一性について厳密な管理を行った上で、できるだけ低温で $\alpha$ 化転移を完了させることが重要となる。

$\alpha$ 化転移は、種結晶の添加<sup>15)~18)</sup>、焼成雰囲気中の水蒸気分圧<sup>18), 19)</sup>や不純物元素<sup>20), 21)</sup>により大きく影響を受けることが知られている。 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 種結晶の添加は $\alpha$ 核の生成と成長のための低エネルギーサイトを与え、雰囲気中の水分は表面拡散を促進させて中間アルミナの粒子成長を加速させる。これらは共に $\alpha$ 化転移の活性化エネルギーを低下させて、 $\alpha$ 化転移の温度を低下させる効果がある。

加水分解、乾燥、焼成条件を厳密にコントロールして得られる $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ は凝集粒子の状態であるために、粒度分布のシャープな粉末とする為には、解砕処理が必要となる。解砕にはボールミル、振動ミル、ジェットミル、媒体攪拌ミル等の各種の粉砕機が適用可能である。

焼結体用途では、凝集粒子の存在は成形体中に局所的な不均一性を与え、焼結体中の残留気孔の原因となることが知られている。特に高圧ナトリウムランプ用の透光性アルミナセラミックス用途においては、焼結体中の残留気孔の存在は焼結体の透光性を低下させる原因となる。また、磁気テープ用研磨材用途では、凝集粒子の存在は、磁気テープの表面平滑性の悪化や、テープ走行中の磁気ヘッドの損傷や電磁変換特性の低下原因となる。我々は、高純度ア

**Table 1** Character of Sumitomo's high purity alumina

	AKP-20	AKP-30	AKP-50	AKP-3000	AKP-G008	AKP-G015	HIT-50	
Crystal Form	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\theta$	$\gamma$	$\alpha$	
Purity (%)	> 99.99	> 99.99	> 99.99	> 99.995	> 99.995	> 99.995	> 99.95	
Particle Size ( $\mu\text{m}$ )	0.4 ~ 0.6	0.3 ~ 0.5	0.1 ~ 0.3	0.4 ~ 0.7	< 0.1	< 0.1	~ 0.25~	
Loose Bulk Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0.7 ~ 1.1	0.7 ~ 1.0	0.6 ~ 1.1	0.3 ~ 0.6	-	-	-	
BET Surface Area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	4 ~ 6	5 ~ 10	9 ~ 15	4 ~ 8	~ 80 ~	~ 150 ~	6 ~ 13	
Impurity Level	Si (ppm)	$\leq 40$	$\leq 40$	$\leq 25$	$\leq 20$	$\leq 8$	$\leq 8$	$\leq 50$
	Na (ppm)	$\leq 10$	$\leq 10$	$\leq 10$	$\leq 10$	$\leq 3$	$\leq 3$	$\leq 10$
	Mg (ppm)	$\leq 10$	$\leq 10$	$\leq 10$	$\leq 10$	$\leq 3$	$\leq 3$	$\leq 10$
	Cu (ppm)	$\leq 10$	$\leq 10$	$\leq 10$	$\leq 10$	$\leq 3$	$\leq 3$	$\leq 10$
	Fe (ppm)	$\leq 20$	$\leq 20$	$\leq 20$	$\leq 10$	$\leq 8$	$\leq 8$	$\leq 30$

ルミナ粉末中の凝集粒子を低減させるよう、各種工程を工夫することにより、用途に応じたアルミナ粉末を開発してきた<sup>22), 23)</sup>。

近年、微粒子化、ナノ粒子化による高機能化の流れの中、高効率のジェットミルやナノ粒子の分散に対応した湿式媒体攪拌ミル等が続々と開発されている。粉末の解砕には一次粒子が小さくなるほど、再凝集粒子の発生や汚染といった問題を回避する必要があり、その条件には細心の注意を払う必要がある。

当社では、これらの製造条件を適切に管理することにより、各種用途に応じた高純度アルミナ粉末を開発している。

Table 1 および Fig. 2 に、当社の高純度アルミナの代表グレードの特性表と電子顕微鏡写真をそれぞれ示す。

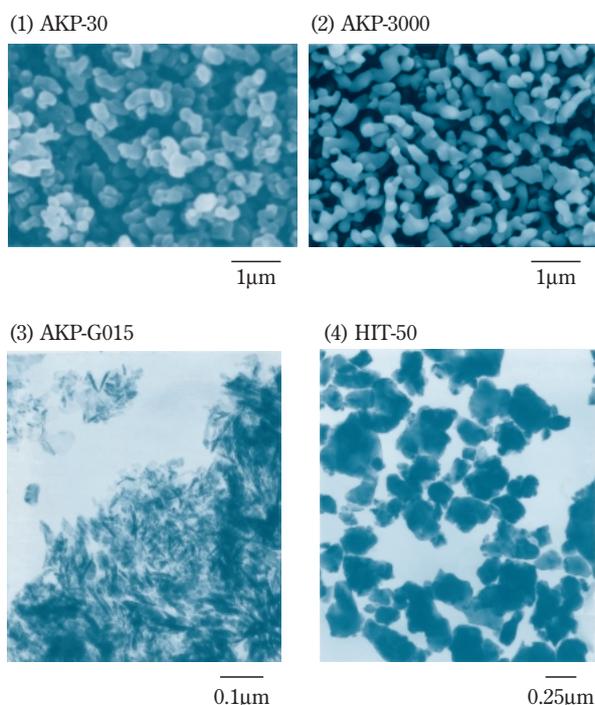


Fig. 2 SEM and TEM images of Sumitomo's high purity alumina

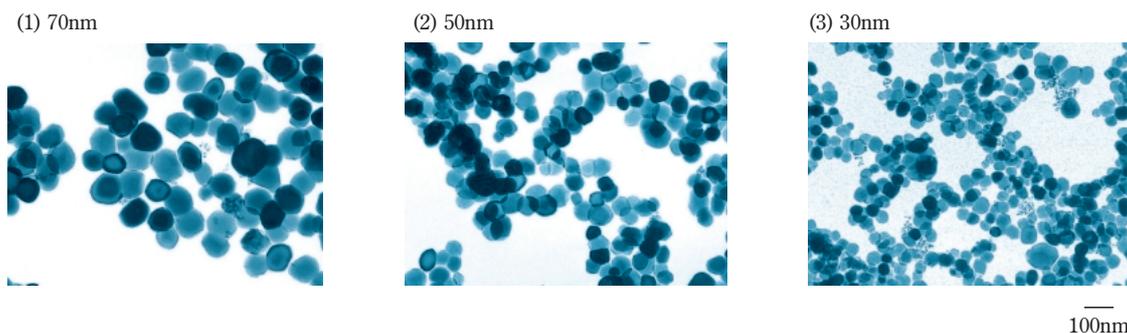


Fig. 4 TEM images of Sumitomo's nano-sized  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders

## 2. In Situ Chemical Vapor Deposition 法<sup>24)</sup>

当社独自の合成法である「In Situ Chemical Vapor Deposition 法」は、原料であるアルミナ水和物を、特殊なガス雰囲気中で焼成することにより気相を介して、その場に粒子を成長させる技術である。

この合成技術により製造した単結晶  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  である「スミコランダム<sup>®</sup>」は、サブミクロンから十数  $\mu\text{m}$  に精密に制御された粒子径、均一な形状、良好な分散性を有する。

代表的なスミコランダム<sup>®</sup> の電子顕微鏡写真を Fig. 3 に示す。

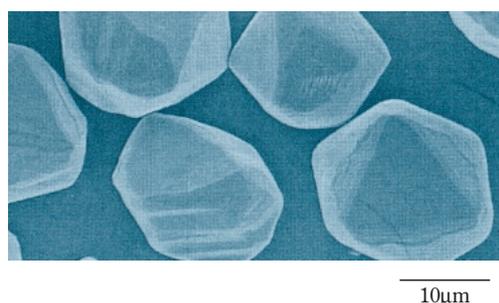


Fig. 3 SEM image of Sumicorundum<sup>®</sup>

## 3. ナノサイズ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の製造方法

近年、ナノ技術の将来性に期待が集まっている。

上述した様に、通常合成法での  $\alpha$  化転移は約 1200 と高温で、粒成長と凝集が起こるために、分散性が良好なナノサイズの  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の合成は難しい。この課題を克服する為に多くの研究例があるが、 $\alpha$  化転移の温度を低下させることがポイントである。

ナノサイズの  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の合成法として、アルミナ前駆体に種結晶を添加して  $\alpha$  化温度を 1000 以下に低下させることが試みられている。

Rajendran<sup>25)</sup> は、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  種結晶と硝酸アンモニウムを含んだ水和アルミナを 950 焼成することで、60nm 以下の  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末が合成できることを、さら

に、KrellとMaら<sup>26)~28)</sup>は、0.1 $\mu\text{m}$ 以下のダイアスポア(Diaspore)および $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の微粒種結晶を分散させた硝酸アルミニウム水溶液を加水分解して得られた非晶質の加水分解物を950以下で焼成することによって、一次粒子径が約50nmサイズの $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が得られ、種結晶としてダイアスポアを使用した方がより微粒子が得られることを報告している。

当社においても、凝集粒子が少なく、分散性が良好なナノサイズ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末の工業的製造方法の確立に向けて、アルミナ前駆体や種結晶および工程の最適化を精力的に検討を進めている。

当社がこれまでに開発したナノサイズ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の電子顕微鏡写真をFig. 4に示す。プロセスを最適化することによってナノサイズでの粒子径制御が可能であり、各種用途への新展開が期待される。

### 高純度アルミナの用途展開

近年、表示材料、エネルギー、自動車、半導体やコンピューターといった高い成長が期待される分野での高純度アルミナの需要が拡大している。以下に高純度アルミナの最新の用途展開例を述べる。

#### 1. 単結晶サファイア用途

単結晶サファイアは、コランダム構造を有する結晶体であり、古くから主にベルヌーイ(Verneuil)法を用いて、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を原料として製造され、宝石用途として広く知られ、現在でも時計用窓等用途としても用いられている。

ベルヌーイ法で得られる単結晶サファイアは結晶性が悪いことから使用用途が限定されるが、単結晶の結晶性と工業的生産性の両立を目的にしたEFG(Edge-defined Film-fed Growth)法が開発され、単結晶サファイアが高輝度LED(発光ダイオード; Light Emitting Diode)基板用途や液晶プロジェクタ用偏光子保持板<sup>29)</sup>等に広く普及することとなった。特に、高輝度LEDの中で白色LEDは、現在の主要用途である携帯電話用液晶バックライト用途のみならず、今後は次世代の省エネルギー照明用光源として期待され、広告灯やディスプレイ、自動車のヘッドライト、一般家庭向け照明への発展が期待されている<sup>30)</sup>。LEDは成長用基板上にGaN系III-V族化合物半導体の結晶成長させてデバイス化するが、この成長用基板にはサファイアが使用されている。これはサファイアの格子定数がGaNのそれに比較的近いことやGaNを成長させる際の高温プロセスに耐えうる等といった優れた特性に起因している<sup>31)</sup>。

単結晶サファイアの育成に使用される原料となる $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ としては、光学的に高品位のサファイア基板

を製造する観点から高純度であることに加えて、2000という高温下でのサファイア製造工程でMo等のルツボの酸化といった問題が生じることが無いように、吸着した水分量も極力抑える必要がある。また、高温雰囲気下に維持した装置に原料粉末を連続供給して使用する場合には、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 原料粒子同士が融着を起こし、流動性が低下して装置内で目詰まりを起こさないことも要求される<sup>32)</sup>。

大きさ約2mmの球状で流動性に優れた高純度アルミナAKQ-10はこれら品質要求を満足する単結晶原料用アルミナとして広く用いられてきた。また、最近では、チョクラルスキー(Czochralski)法による単結晶育成技術の改良も検討され<sup>33)</sup>、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 原料には、かさ密度の向上といった要求が高まっている。当社ではこの要求に対応するために、従来のAKQ-10より個々の粒子密度を向上させて、粒度分布を最適化することにより充填性を高めた結果、2.0g/cm<sup>3</sup>以上という高かさ密度を有する単結晶用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を新規に開発した。

Table 2およびFig. 5に、当社のサファイア単結晶育成用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の特性ならびに電子顕微鏡写真を、それぞれ示す。

新規開発品を用いて単結晶サファイアを育成する場合、育成装置内に仕込むことのできる原料 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

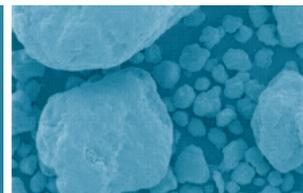
**Table 2** Character of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  for sapphire single crystal

	AKQ-10	High Density New Alumina
	$\alpha$	$\alpha$
Crystal Form	$\alpha$	$\alpha$
Purity (%)	> 99.99	> 99.99
Loose Bulk Density (g/cm <sup>3</sup> )	1 ~	$\geq 2$
BET Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	~ 3 ~	$\leq 1$
Impurity Level	Si (ppm)	$\leq 10$
	Na (ppm)	$\leq 10$
	Mg (ppm)	$\leq 10$
	Cu (ppm)	$\leq 10$
	Fe (ppm)	$\leq 10$
	Ca (ppm)	$\leq 10$

(1) AKQ-10



(2) High Density New Alumina



1mm

**Fig. 5** SEM images of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  for sapphire single crystal

量が増加することが出来、従来より生産性良く、良質なサファイア単結晶が製造可能になっており、その使用拡大が期待される。

## 2. 蛍光体用途

近年、平面薄型の大型フラットパネルディスプレイとして、プラズマディスプレイ（PDP；Plasma Display Panel）が薄型軽量化を実現できるデバイスとして注目されている。PDPの動作原理<sup>34)</sup>としては、波長147nmのXe分子線輻射や波長172nmのXe共鳴線を使った真空紫外（VUV）励起によって蛍光体を励起、発光させることによる。また、液晶バックライトとして幅広く使用されている冷陰極管蛍光ランプでは、水銀原子の励起による波長254nmの紫外線によって三波長蛍光体を励起、発光させる。

これら蛍光体のなかで青色蛍光体であるBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>：Eu<sup>2+</sup>（BAM）は最も不安定であることが知られており、PDP用途においては、パネル製造過程での加熱プロセスとパネル駆動時のVUV照射過程中に、発光強度の低下と色純度のシフトが認められ、高輝度化と劣化特性の改善検討が続けられている<sup>35)</sup>。

BAM等のアルミン酸塩蛍光体は、高純度アルミナとBa、MgおよびEu原料およびこれら原料同士の反応性を高める効果のあるフッ化物フラックスを混合して焼成する、いわゆる固相反応法が一般に採用されているが、この製造プロセスの詳細には蛍光体製造メーカーでノウハウがある<sup>36)～38)</sup>。大塩ら<sup>39)</sup>は、従来の蛍光体の粒子形状が角板状で、粒度分布がブロードであることに着目し、球状で粒子の大きさが揃ったアルミナ粉末を原料に用いることによって、従来使用されてきたフラックスと呼ばれる反応促進剤を使用することなく、原料アルミナ粉末の形状や大きさを維持したアルミン酸塩蛍光体が合成できることを示した。このようにして得られた球状蛍光体は色度が従来品と同等で輝度が従来品より5%向上し、かつ加熱による輝度低下も抑制されている。

以上の様に、アルミン酸塩蛍光体は次世代の表示材として使用され、今後の需要拡大が期待される。このなかで、高純度アルミナは蛍光体特性を左右する材料の一つとして重要な位置付けにあり、当社としては、ニーズに適合したアルミナ粉末の開発を継続している。

## 3. 自動車用センサー用途

近年、自動車エンジンの空燃比制御に利用される空燃比センサー（A/Fセンサー：Air fuel ratio sensor）の市場が拡大している。A/Fセンサーは、排ガス中に残存している酸素濃度と未燃焼ガス濃度により、エンジン内の燃焼空燃比を検出し、高精度な燃料噴

出の調整を行うものである。このセンサーには酸素イオン導電性固体電解質である部分安定化ジルコニアと電気絶縁性と伝熱性の観点からヒーターを付与したアルミナ基板を積層して、一体化したものが提案されている。部分安定化ジルコニア基板とアルミナ基板とは一体化焼成が必要で、これら異種材料を接合するためには、これら材料の焼成収縮率および熱膨張係数を一致させる必要がある<sup>40)</sup>。また、センサーの実使用環境下では部分安定化ジルコニアとアルミナ基板の熱膨張差に基づく発生応力が界面に集中しクラックが発生する恐れがあることから、両者の熱膨張差を小さくすることに加えて<sup>41)</sup>、部分安定化ジルコニアおよびアルミナ基板の高密度化とグレインサイズの微細化が必要となる<sup>42)</sup>。このような要求に対しては、アルミナの低温焼結性向上が必要になると考えられる。

基本的に原料粉末の一次粒子径を小さくするほど低温で緻密化が始まるが、粒径が小さくなると緻密化を阻害する成形体密度の低下や凝集粒子の形成と

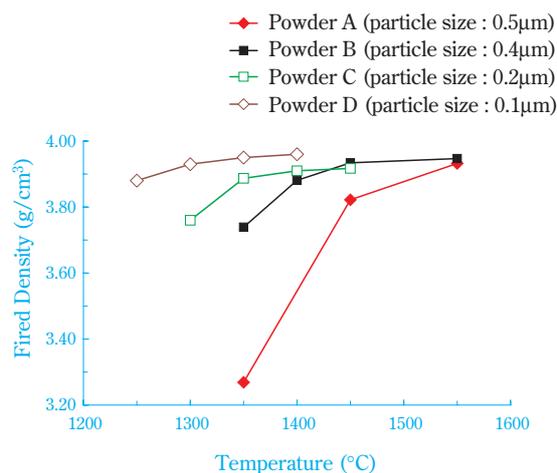


Fig. 6 Sintering behavior of Sumitomo's high purity alumina powders

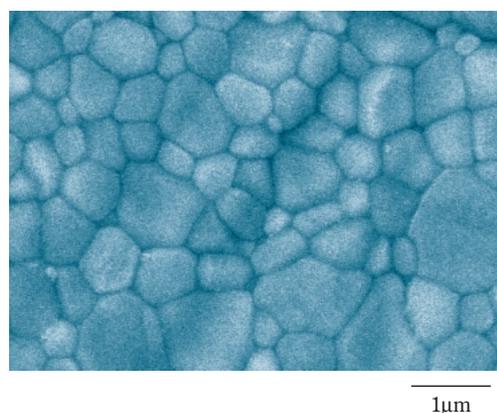


Fig. 7 Microstructure of Powder D (MgO = 500ppm addition) sintered body at 1300°C

といった問題が生じる。当社では、このようなニーズに適合すべく、各種焼結用グレードの $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を開発している。

当社焼結体用粉末の焼結挙動および焼結体の組織写真を、Fig. 6およびFig. 7に、それぞれ示す。粒子径が微細化することによって優れた低温焼結性を示すことが分かる。

#### 4. 半導体用途

半導体や液晶製造用治具の分野でも、高いプラズマ耐食性を有する $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ が大量に使用されている。アルミナ焼結体の場合、耐食性の向上は焼結中の気孔および不純物の低減で達成でき、当社のスミコランダム<sup>®</sup>の微粒品を原料に用いることで、残留気孔のない高強度、高耐食性のアルミナセラミックスが得られる<sup>24)</sup>。

また、アルミニウム、ニッケル、クロム、亜鉛、ジルコニウムおよびこれら合金等に高純度アルミナの溶射皮膜を形成させた部材の需要も高まってきた<sup>43)</sup>。

溶射材料としてアルミナ粉末には、高純度であることと、溶射時のプラズマ炎またはフレーム炎までアルミナ粒子が安定的にかつ定量的に供給できるような流動性を有すること、供給および溶射の際に粒子形状を維持し、溶射時に完全に溶融することが要求される。

このような要求にマッチした材料として、単結晶 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ スミコランダム<sup>®</sup>大粒径品が使用され、今後の需要拡大が期待される。

#### 5. 超微粒 $\alpha$ アルミナ粉末の新用途展開

ナノサイズの $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ は新規な材料であり、今後の新たな用途展開が期待できる材料である。これら用途展開のなかで、研磨材、セラミックス、精密分離膜への新用途展開について述べる。

##### (1) 研磨材用途

ナノサイズの $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の用途展開の一つとして、アルミナの高い硬度を利用した研磨材用途への新展開が考えられる。

これまでに当社では、製造条件を調整することにより、エッジの発達した粒子形状を有する角状アルミナHITシリーズを開発してきた。Fig. 1-(4)に、当社の角状アルミナ粉末の電子顕微鏡写真を示す。この角状アルミナは、磁気テープ添加用研磨材や、金属・プラスチック等の精密研磨用研磨材<sup>44)~47)</sup>に使用されている。

磁気テープは高信頼性、高体積記録密度、高転送速度等を特徴に、民生用・放送用・業務用の記録媒体として幅広く使用され、近年では大容量データが保管で

きるデータストレージテープが注目されている。

このような磁気テープは塗布法によって作成され、その構造は、PETあるいはPENフィルム基材の上に、磁性粉塗料をコーティングしたもので<sup>48)</sup>、蒸着型テープと異なり、真空プロセスを用いないので大量生産に向いていることや、磁性体が高分子で保護されているので保存安定性に優れている等の利点である。磁気テープはFig. 8に示す様に、磁性層が磁気ヘッドと高速で摺動し、苛酷な摩擦状態にさらされることから、磁性層の耐摩耗性を高めかつ、磁気ヘッド詰まりの原因となるFe、Cの付着物のクリーニングを行うため、磁性層中に $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ が添加されている。近年、磁気テープには更なる高容量・高密度記録化が要求されており、磁性層の薄膜化（100nm以下）、磁性体の微細化（ナノ粒子化）、磁性層の均一化・平滑化が特に重要な課題となっている<sup>49)</sup>。従って、磁性層に添加される $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子もナノ粒子化が必要となる。

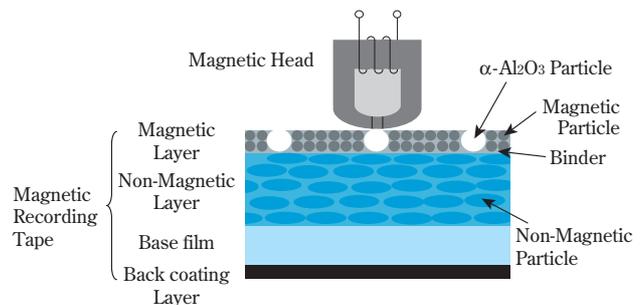


Fig. 8 Magnetic Recording System

当社としては、これまで蓄積してきた磁気テープ用研磨材開発の知見を活かして、これらのニーズに対応すべく、ナノサイズの $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の研磨剤への適応を検討中である。更にCMP（Chemical Mechanical Polishing）といった精密研磨材への展開も考えられ、粉末物性の更なる改良を続けている。

##### (2) アルミナセラミックス用途

ナノサイズの $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末の凝集を防止して、成形体中に発生する欠陥を防止すれば、従来より低温で、微細なグレインサイズの高密度焼結体を得ることが期待される。Maら<sup>26), 27)</sup>は、ナノサイズの $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を、湿式ボールミル処理後にスリップキャスト成形し、1285 °Cでの焼結にて、相対密度99%のサブミクロングレインの高密度焼結体を得られることを示した。

当社にて開発したナノサイズの $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末からも、湿式プロセスを採用することによって、焼結温度1250 °Cにて密度3.95g/cm<sup>3</sup>（相対密度99.2%）の高密度焼結体を得られる。

### (3) 分離膜用途

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  多孔質体は、その優れた耐薬品性、耐熱性を利用して、限外濾過やガス分離膜などに分離膜用途に使用されている。

ガス分離膜の中でも水素分離膜は、下記反応式(4)で示される水蒸気改質反応をベースとした水素製造プロセスに組み込まれ、生成する水素ガスのみを反応系外への引き抜きを可能にすることで、反応温度の低下(800 500) 水素生成工程・分離工程を一体化したものととして開発が進められており、燃料電池等での水素利用システムの実現に向けて、今後の展開が期待されている、



水素分離膜の構成としては、Fig. 9に示すように、パイプ状の多孔質  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  多孔質支持基材上に  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  中間層を設け、更にその上に水素分離機能を有するシリカやゼオライトやパラジウム膜を形成した構造が基本である。

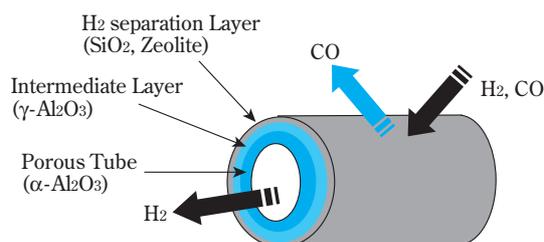


Fig. 9 Structure of Hydrogen separation element

しかしながら、ここで中間層に使用されている  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  は高温の水蒸気雰囲気下では粒成長や結晶転移が促進され、耐熱性に問題があることから、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の適用が考えられている。ナノサイズ  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  多孔質膜は、用途に応じた細孔径の制御と、流体の流速を確保するために十分な気孔率が要求される(なお、粒子が最密充填した場合を仮定すると、細孔径は粒子径の約1/5となる)。

KrellおよびMaら<sup>28)</sup>は、ナノサイズの  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  スラリーのディップコーティング法にて、平均細孔径が10~60nmで気孔率約40%の  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜が得られることを報告している、また、10~100nmの  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  微粒子と  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  あるいはベーマイトの混合物から平均細孔径が2~50nmで気孔率30~40%の  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜が作成できるとの報告例もある<sup>50)</sup>。

当社  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  圧粉体中の細孔径分布をFig. 10に示す。 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の一次粒子径が微細化するほど、細孔径も微細化し、ナノサイズ  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の平均細孔径は

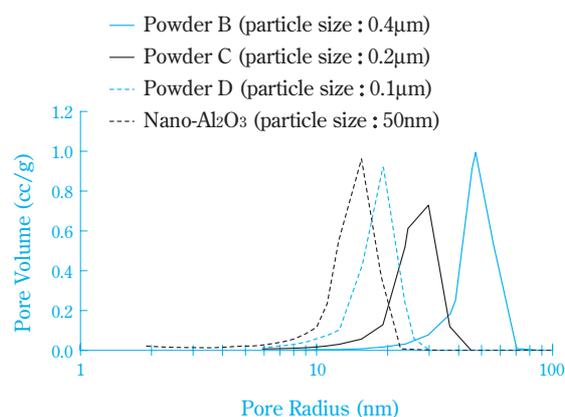


Fig. 10 Pore size distribution of high purity alumina powder compacts

16nmにまで微細化していることが分かる。

ナノサイズの水素分離膜用途として水素分離膜を中心に述べてきたが、ガス分離膜に限らずその他の精密分離用途でも、今後更なる改良と実用化が進められていくものと考えられ、ナノサイズ  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末の用途展開が一層加速することが期待される。

### おわりに

本稿で述べたように、高純度アルミナは、これまで以上に微粒化、形状や粒度分布のコントロール等を実施することによって、表示材料、エネルギー、自動車、半導体やコンピューター等といった技術革新のスピードが速く、今後の市場拡大が大きく見込める分野での更なる展開が期待される無機材料である。

高純度アルミナ粉末に要求される機能がハイレベル化していくなか、我々素材メーカーとしては、これらニーズに合致しうるように、高純度アルミナ粉末の更なる高機能化を図ることが必要である。特に、ナノ粒子の分散は新たな展開を推進するためには、必要不可欠な技術である。今後も、川下化、商品化レベルでのプロセッシング技術も意識した形での展開を図っていきたいと考えている。

### 引用文献

- 1) 橋本 忠紀, 松本 武司, 浜 正明, 住友化学, 特II, 59 (1980).
- 2) 橋本 忠紀, 浜 正明, 機能材料, 2 (5), 23 (1982).
- 3) 橋本 忠紀, 中野 和彦, 浜 正明, 科学と工業, 58 (3), 106 (1984).
- 4) 橋本 忠紀, 中野 和彦, 浜 正明, 化学経済, 1984 (6), 63.
- 5) 堀切 尚三, FCレポート, 3 (7), 9 (1985).
- 6) 浜 正明, 梅崎 博, 化学総説, 48, 173 (1985).

- 7) H.Kadokura, and M.Hama, *New Materials & New Processes*, **3**, 335 (1985).
- 8) 竹内 美明、梅崎 博、門倉 秀公, 住友化学, **1993-I**, 4 (1993).
- 9) 竹内 美明, 亀田 績, セラミックス, **29** (8), 659 (1994).
- 10) 中野 和彦, セラミックス, **36** (4), 248 (2001).
- 11) 風間 聡一, セラミックス, **17** (9), 764 (1982).
- 12) 加藤 修三, ファインセラミックス, **4**, 100 (1983).
- 13) 石橋 渡, 荒木 徹也, 岸本 勝利, 久野 春夫, セラミックス, **6** (6), 461 (1971).
- 14) 加藤 昭夫, 川添 早苗, 持田 勲, 材料, **21**, 540 (1972).
- 15) M.Kumagai, and G.L.Messing, *J.Am.Ceram.Soc.*, **67** (11), C-230 (1984).
- 16) M.Kumagai, and G.L.Messing, *J.Am.Ceram.Soc.*, **68** (9), 500 (1985).
- 17) J.L.McArdle, and G.L.Messing, *J.Am.Ceram.Soc.*, **76** (1), 214 (1993).
- 18) R.B.Bagwell, and G.L.Messing, *J.Am.Ceram.Soc.*, **82** (4), 825 (1999).
- 19) H.Yanagida, G.Yamaguchi, and J.Kubota, 窯業協会誌, **74** (12), 371 (1966).
- 20) 町田 正人, 荒井 弘通, ファインセラミックス, **10**, 175 (1989).
- 21) P.Burtin, J.P.Brunelle, M.Pijolat, and M.Soustelle, *Appl.Catal.*, **34**, 225 (1987).
- 22) 住友化学(株), 特許2953003 (1999).
- 23) 住友化学(株), 特許3537454 (2004).
- 24) 内田 義男, 黒飛 義樹, 沢辺 佳成, 松田 憲雄, 毛利 正英, 渡辺 尚, 木村 真喜男, 杉本 昭治, 西村 彰洋, 手嶋 靖, 田中 紳一郎, FC レポート, **24** (4), 153 (2006).
- 25) S.Rajendran, *J.Mater.Sci.*, **29**, 5664 (1994).
- 26) A.Krell, and H.Ma, *NanoStructured Materials*, **11** (8), 1141 (1999).
- 27) H.Ma, and A.Krell, *Key Engineering Materials*, **206-213**, 43 (2002).
- 28) A.Krell, and H.Ma, *J.Am.Ceram.Soc.*, **86** (2), 241 (2003).
- 29) 京セラ(株), 特許3091183 (2000).
- 30) JLEDS Technical Report, **1** (2005).
- 31) 川崎 淳一, FC レポート, **22** (6), 163 (2004).
- 32) 京セラ(株), 特開2005-179109 (2005).
- 33) 京セラ(株), 特開2006-151745 (2006).
- 34) 小林 洋志, “発光の物理”, 朝倉書店 (2006), p.134.
- 35) 張書秀, セラミックス, **41** (8), 593, (2006).
- 36) 松下電器産業(株), 特開2004-197043 (2004).
- 37) (株)東京化学研究所, 住友化学(株) 特許第3599914号 (2004).
- 38) 松下電器産業(株), 特許第3181218号 (2001).
- 39) 大塩 祥三, 東 亨, 松岡 富造, Matsushita Technical Journal, **47** (4), 323 (2001).
- 40) 鶴田 忠志, 中江 誠, 森 連太郎, 稲垣 真介, 社団法人自動車技術会 学術講演会前刷集, No.27-02, p.11 (2002).
- 41) (株)デンソー, 特開平9-26409 (1997).
- 42) (株)デンソー, 特開平11-31611 (1999).
- 43) 五日市 剛, FC レポート, **23** (1), 12 (2005).
- 44) TDK(株), 特開昭62-250518 (1987).
- 45) 住友化学(株), 特許第2924094号 (1999).
- 46) 住友化学(株), 特開平3-277683 (1991).
- 47) 住友化学(株), 特公平6-18074 (1994).
- 48) 柴田 徳夫, 高橋 伸輔, 都丸 美喜男, 鈴木 章弘, 佐藤 恒彦, FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT, **48**, 76 (2003).
- 49) 斎藤 真二, 野口 仁, 遠藤 靖, 江尻 晴美, 萬代 俊博, 杉崎 力, FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT, **48**, 71 (2003).
- 50) (株)ノリタケカンパニーリミテド, 特開2005-305342 (2005).



**藤原 進治**  
*Shinji FUJIWARA*  
住友化学株式会社  
基礎化学品研究所  
主席研究員



**東 紀史**  
*Norifumi AZUMA*  
住友化学株式会社  
基礎化学品研究所  
研究員 工学博士



**田村 泰章**  
*Yasuaki TAMURA*  
住友化学株式会社  
基礎化学品研究所  
主席研究員



**竹内 美明**  
*Yoshiaki TAKEUCHI*  
住友化学株式会社  
基礎化学品研究所  
研究グループマネージャー



**真木 一**  
*Hajime MAKI*  
住友化学株式会社  
基礎化学品研究所  
研究員