

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630338

研究課題名(和文) 溶融合金 アルミナ界面を利用したAIN結晶成長の試み

研究課題名(英文) AlN Crystal Growth using Interfacial Property between Molten Iron and Solid Alumina

研究代表者

田中 敏宏 (Toshihiro, Tanaka)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10179773

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：窒化アルミニウム(AIN)はパワーデバイス用のヒートシンク材料などへの活用が期待される機能性セラミックスであるが、高融点でかつ昇華性を有するAIN結晶を製造する手法は未だ確立されていない。一方、鉄鋼精錬プロセスでは、Alを含む鋼を窒素中で凝固させるとAINが鉄中で結晶成長し、介在物となることが知られている。この現象について、本研究では固体アルミナ(Al₂O₃)と溶鉄の間には高い界面自由エネルギーが生じ、その界面自由エネルギーを下げようとして、AINの結晶成長が生じているものと考えた。そこで、溶鉄-固体アルミナ間の高い界面自由エネルギーを利用して、両相の間にAIN結晶を成長させることを試みた。

研究成果の概要(英文)：Various methods of alumina nitride (AlN) crystal growth have been attempted since AlN was recognized as a ceramic material with remarkable properties, but no efficient method has not yet established. However, AlN is a well-known inclusion in the steelmaking process, and AlN crystal growth occurs in liquid iron alloy, but so far the role of the liquid iron has not been clarified. In this study, we propose a new mechanism for AlN growth in molten iron, in which AlN crystals nucleate and grow at the interface between liquid iron and a solid Al₂O₃ substrate to decrease the large interfacial free energy between them. To investigate the interfacial chemistry between the liquid metal and solid oxide, we successfully produced needle-like, micro-size AlN crystals at the interface of molten iron and solid alumina by blowing N₂ gas through a liquid Fe-Al alloy.

研究分野：界面制御工学

キーワード：界面自由エネルギー 結晶成長

1. 研究開始当初の背景

窒化アルミニウム (AlN) は低い電気伝導性と高い熱伝導性を併せ持ち、また紫外・青色領域のバンドギャップを持つことから、パワーデバイス用のヒートシンク材料や高バンドギャップ半導体としての活用が期待される機能性セラミックスである。しかしながら、高融点かつ昇華性を有する AlN 結晶を積極的に製造する手法は未だ確立されておらず、既存の試みの多くは 2200K 以上の超高温を利用した昇華再結晶法に基づいている。

一方、鉄鋼精錬プロセスでは、Al 含有鋼を窒素雰囲気中で焼鈍する、あるいは凝固させると AlN が鉄中にて結晶成長し、分散して介在物となるのが古くから知られている。この現象について、本研究では Al 含有鋼中に通常存在する固体アルミナ (Al₂O₃) と溶鉄の間に生じる高い界面自由エネルギーに着目した。すなわち、溶鉄と固体アルミナの界面における高い界面自由エネルギーが駆動力となって、AlN の結晶成長が起こり、固液間界面自由エネルギーを低下させている可能性があると考えた。以上の考え方に基づくと、従来の方法よりも極めて低温の、熔融鉄合金を得ることのできる温度 (1773K 以下) で、溶鉄と固体アルミナの界面に AlN を結晶成長させることができるものと期待される。

2. 研究の目的

1. に示す背景を踏まえ、本研究では、熔融鉄合金 - 固体アルミナ間の高い界面自由エネルギーを利用して、従来の AlN 結晶成長方法よりもはるかに低い 1773K 以下の温度で AlN を結晶成長させることを試みるとともに、熔融鉄合金 - 固体アルミナ界面に生成する AlN の結晶形態を制御する因子を明らかにすることを目的として、種々の研究を行った。

3. 研究の方法

本研究では、予め高純度 Ar ガス雰囲気中で溶製した炭素飽和熔融 Fe-Al 合金中に固体アルミナ基板を浸漬し、同時に溶鉄中へ高純度 N₂ ガスを吹き込むことによって、熔融鉄合金と固体アルミナの界面に AlN 成長させることを試みた。実験装置の模式図を図 1 に示す。ここでは以下の反応式で示される AlN 結晶の生成を想定した。



上の反応式において、 $\underline{\text{Al}}_{\text{in Fe(l)}}$ と $\underline{\text{N}}_{\text{in Fe(l)}}$ は熔融鉄合金中に存在する Al および N 成分をそれぞれ表している。

鉄合金の組成には炭素飽和 Fe-1wt%Al または Fe-5wt%Al 合金を用い、1623~1673K の温度で上記の実験を行った。固体アルミナ基板を一定時間の間、熔融鉄合金中に浸漬させた後、同基板を引き上げて冷却した。実験後のアルミナ基板に対して X 線回折、顕微ラマン分光による結晶構造分析、ならびに SEM による基板表面組織の観察を行い、溶鉄中に浸漬した固体アルミナ基板の表面に AlN の結晶が生成

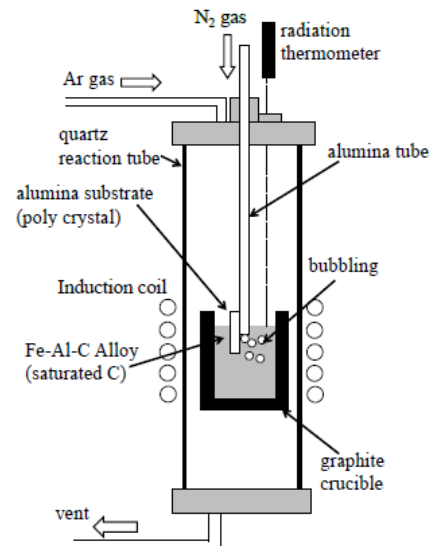


図 1 溶鉄/固体アルミナ界面における AlN 結晶成長に対する実験装置の模式図。

しているか否かの確認を行うとともに、その組織形態の調査を行った。

4. 研究成果

まず、実験 I として、炭素飽和 Fe-5wt%Al 合金を用いて、1623K にて窒素ガスを吹き込みつつ 2.5 時間、固体アルミナ基板を浸漬させた場合において、溶鉄中に浸漬させた部分のアルミナ基板表面を X 線回折によって分析した結果、母相である α -Al₂O₃ に加えてウルツ鉱型の w-AlN の存在を示す回折ピークを確認した。この基板表面を SEM で観察した結果、図 2 に示すように、溶鉄に浸漬した基板部分には母相と明らかに異なる、幅 10 μ m、長さ数十 μ m 程度の大きさの針状結晶が多数分散している様子が観察された。したがって、溶鉄中に固体アルミナ基板を浸漬させることによって、2 相の界面に AlN による結晶成長が

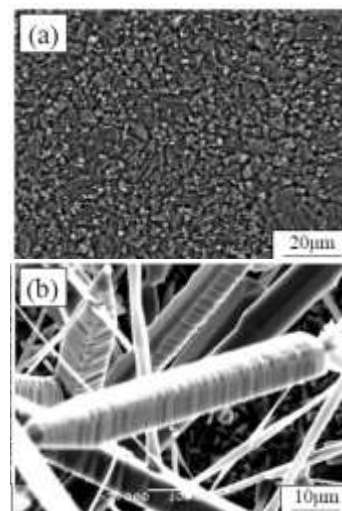


図 2 窒素ガスバブリング中、1623K にて、炭素飽和 Fe-5wt%Al 合金へ 2.5 時間浸漬した固体アルミナ基板の表面組織。(a) 鉄中未浸漬の部分、(b) 鉄中へ浸漬した部分。

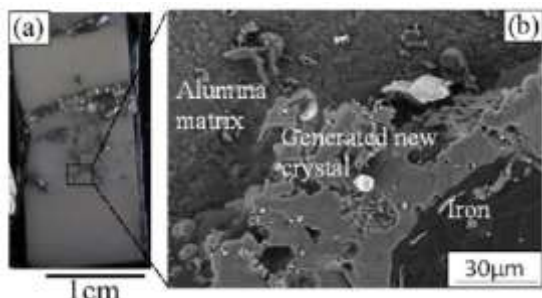


図3 (a) 窒素ガスバブリング中、1673Kにて、炭素飽和 Fe-1wt%Al 合金へ4時間浸漬した固体アルミナ基板の外観写真。(b) 鉄中へ浸漬したアルミナ基板表面組織の観察結果。

生じることが示唆された。ただし、以上の実験条件では鉄中 Al 濃度が高いために溶鉄から Al を含む酸化物が生成し、ドロストとなって固体アルミナ基板上に付着する可能性も避けがたいため、上記の実験条件よりもさらに Al 濃度の低い炭素飽和鉄を用いて、同様に溶鉄 / 固体アルミナ界面に AlN 結晶が生成することを確認するための実験を行った。

次に、実験 II として、炭素飽和 Fe-1wt%Al 合金を用いて、1673K にて窒素ガスを吹き込みつつ4時間、固体アルミナ基板を浸漬させた場合について、実験後のアルミナ基板表面に対して X 線回折による分析を行った結果、先の実験と同様に母相である α -Al₂O₃ の他に、w-AlN、 α -Fe、および Graphite の回折ピークが確認され、AlN がアルミナ基板上に存在することが確認された。 α -Fe および Graphite の存在については、浸漬実験の終了後、溶鉄中から引き上げたアルミナ基板の表面に、通常は濡れ性が良くないとされる鉄が付着していたことに起因するものと考えられる。このアルミナ基板の表面を SEM で観察した結果、図2 (b) に示す結果とは異なり、鉄が付着している周囲に界面を覆うように複雑な形状に大きく成長した結晶の存在を見出した (図3)。ただし、基板上の別の場所には図2 (b) と同様に微小な針状の結晶も存在しており、このことから同一の条件で浸漬を行ったアルミナ基板においても局所的な環境の違いによって結晶の成長形態が異なることがわかった。

次に、以上の実験で存在が確認された結晶が AlN であることを確認するために、以下に示す種々の分析を行った。まず、実験 II により得た溶鉄浸漬後の固体アルミナ基板表面において、基板に付着した鉄を物理的に取り除き、その領域を SEM で観察した結果、直径 5 μ m 程度の微小な結晶が多数分散していることが確認された (図4左上図)。この結晶がもし AlN であるならば、溶鉄-固体アルミナ間の界面自由エネルギーを緩和しようとして生成したことが考えられる。同結晶中を含む領域に対して EDX による面分析を行った結果を図4に示す。同分析の結果、観察面全体に Al 成分の存在が見出されたが、微小結晶に対応する部分には窒素 (N) の存在が見出され、逆

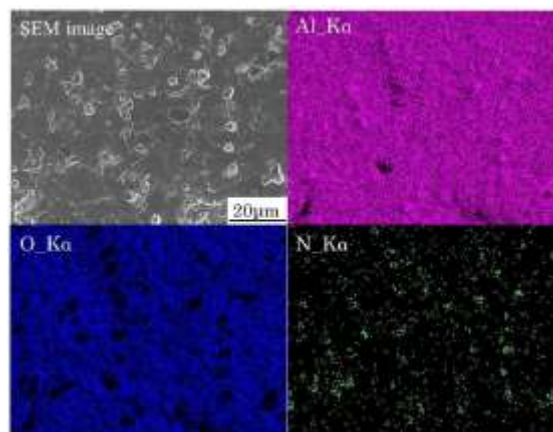


図4 窒素ガスバブリング中、1673Kにて、炭素飽和 Fe-1wt%Al 合金へ4時間浸漬した固体アルミナ基板 (実験 II) の鉄 / アルミナ界面に存在する微細結晶の観察結果と、EDX 面分析の結果。

に酸素 (O) の存在量は小さいことから、図4で示した微細な結晶が Al₂O₃ ではなく N 成分を多く含む化合物であることがわかった。

次に、顕微ラマン分光計を用いて、実験 II において固体アルミナ基板上に生成した結晶の結晶構造に対する分析を行った。分光計に付属する光学顕微鏡でアルミナ基板を観察した結果、図5 (a) に示すように、AlN と考えられる結晶は母相のアルミナ基板とは明確に異なる白色の結晶として識別が可能であった。図5 (b) には、図5 (a) に示す A 点 (母相) と B 点 (結晶部分) のラマンスペクトルの結果を示している。母相は α -Al₂O₃ の、白色結晶は w-AlN のスペクトルにそれぞれ一致することが確認できた。したがって、以上の分析結果から、溶鉄中に浸漬させた固体アルミナ基板の表面に生成した結晶は AlN であることを確認することができた。

以上の結果から、本研究で用いた実験方法によって溶鉄-アルミナ界面に AlN 結晶成長を生じさせることができたといえる。特に、ある特定の実験条件では AlN の針状結晶を大量に作製することができた。しかしながら、周囲の環境が異なると AlN 結晶の形態が様々に変化することも確認された。この理由について検討するために、針状の AlN 結晶が得られた実験 I のアルミナ基板表面に対する EDX 分析結果を図6に示す。同図 (a) の SEM 写真には AlN 結晶と母相のアルミナが両方存在し、また図中の A、B の位置における EDX スペクトルを図 (b) に示している。この結果から、母相のアルミナ部分 (A) からは N のピークが検出され、また AlN に対応する針状結晶 (B) からも O のピークが検出された。このことは、アルミナ基板、針状結晶ともに純粋ではなく α -Al₂O₃ と w-AlN が互いに固溶していることを示唆している。このような場合、溶鉄に浸漬されたアルミナ基板の表面にまず N 成分が固溶して界面自由エネルギーの緩和が生じ、その結果 AlN は必ずしも溶鉄 /

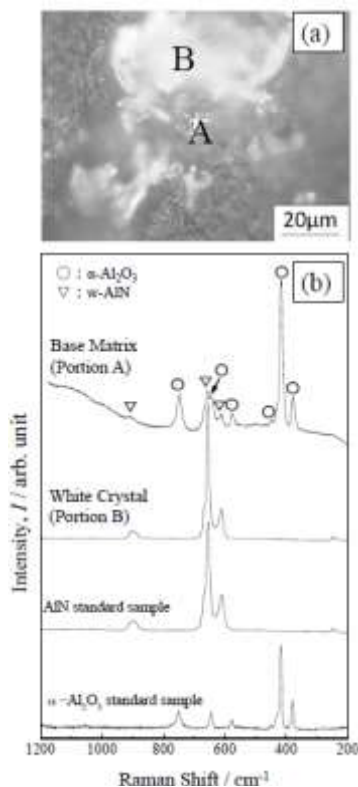


図5 (a) 窒素ガスバブリング中、1673Kにて、炭素飽和 Fe-1wt%Al 合金へ4時間浸漬した固体アルミナ基板(実験II)に対する母相(A)と白色結晶(B)の光学顕微鏡写真。(b) A, Bに対するラマンスペクトルの結果。

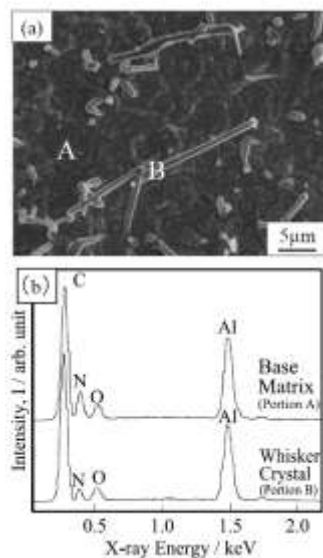


図6 (a) 窒素ガスバブリング中、1623Kにて、炭素飽和 Fe-5wt%Al 合金へ2.5時間浸漬した固体アルミナ基板(実験I)に対する母相(A)と針状結晶(B)のSEM写真。(b) A, B位置に対するEDX分析の結果。

固体アルミナ界面を覆う形状に成長する必要がなくなり、したがって図2、図3に示すように様々な形態に結晶成長することが考えられる。以上の考察は、AIN結晶の成長形態は極めて局所的な環境の変化に対して敏感であることを示唆しているといえる。

結論として、本研究では溶鉄-固体アルミナ間の高い界面自由エネルギーを利用して、AINの結晶成長を試みた。その結果、従来のAIN結晶成長方法よりも格段に低い温度で、溶鉄中に浸漬した固体アルミナ基板の表面からAIN結晶の成長が生じることを確認できた。ただし、AIN結晶の成長形態は、溶鉄とアルミナ界面の近傍における極めて局所的な環境の変化に伴って、針状や板状など、様々に変化することが見出された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ・後藤弘樹、鈴木賢紀、田中敏宏、“溶鉄-固体アルミナ間の界面物性を利用した窒化アルミニウム結晶成長”、日本金属学会誌、Vol. 79 (2015)、掲載決定済。

[学会発表] (計5件)

- ・後藤弘樹、鈴木賢紀、田中敏宏、“溶融鉄合金-アルミナ間の界面物性を利用したAIN単結晶成長”、日本鉄鋼協会第165回春季講演大会、2013年3月27-29日、東京電機大学。
- ・後藤弘樹、鈴木賢紀、田中敏宏、“溶鉄-アルミナ間の界面物性を利用したAIN結晶成長”、日本鉄鋼協会第166回秋季講演大会、2013年9月17-19日、金沢大学。
- ・後藤弘樹、鈴木賢紀、田中敏宏、“溶融鉄合金-固体アルミナ間の界面物性を利用したAIN結晶成長”、日本熱物性学会第34回熱物性シンポジウム、2013年11月20-22日、富山県民会館。
- ・後藤弘樹、鈴木賢紀、田中敏宏、“溶鉄-固体アルミナ間の界面物性を利用したAIN結晶成長”、日本鉄鋼協会第168回秋季講演大会、2014年9月24-26日、名古屋大学。
- ・後藤弘樹、鈴木賢紀、田中敏宏、“溶鉄と固体アルミナ間の界面物性を利用した窒化アルミニウムの結晶成長”、第35回日本熱物性シンポジウム、2014年11月22-24日、東京工業大学。

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：

種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：
〔その他〕
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 敏宏 (TANAKA, Toshihiro)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：10179773

(2) 研究分担者

鈴木 賢紀 (SUZUKI, Masanori)
大阪大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：20610728

以上