

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655206

研究課題名(和文)窒化物単結晶合成のための汎用的フラックス法開発

研究課題名(英文)Development of a novel flux method for the synthesis of nitrides with single crystal form.

研究代表者

川村 史朗(kawamura, fumio)

独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・主任研究員

研究者番号：80448092

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：・Pbフラックスを用いてW-N系の結晶合成を試みた。その結果、W₃O₈に加えて、複数のW-N系結晶、W-O-N系結晶が合成されていることが示唆された。W-N、W-O-Nについては、既知のXRDパターンとは一致しなかったことから、新物質であると思われる。

・Inフラックスを用いて、In-Sc合金融液に高圧窒素ガスを溶解させる手法を用いてScN結晶合成を試みた。その結果、XRDパターンからは、不純物を一切含まないScN結晶が合成された。収率は仕込んだSc量に対して100%であった。

研究成果の概要(英文)： The synthesis of tungsten nitride was tried in Pb flux. As a result, W₃O₈, W-O-N and W-N crystals seems to be synthesized in Pb flux. The XRD profiles of W-N and W-O-N compounds were not attributed to the known pattern. These results might indicate that these substances were new materials.

The synthesis of ScN crystals were tried in In-Sc flux system, to which the high-pressure nitrogen gas was dissolved as the nitrogen source. As a result, ScN single crystals with no impurities could be obtained. The yields of ScN was almost 100 % against the Sc source.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：窒化物 単結晶 フラックス法 窒化スカンジウム 窒化タンゲステン 酸窒化物

1. 研究開始当初の背景

申請者はこれまでに、Na フラックス法を用いて大型・高品質 GaN 単結晶合成法を開発してきた。本手法では、800 程度の Ga-Na 合金融液中に 50 気圧程度の窒素ガスを連続的に溶解させることで GaN 単結晶を合成する。得られる単結晶サイズは、申請者の研究において既に 2 インチを超えている他、GaN デバイスで最大の問題である転位密度が気相合成で得られる結晶と比較して数桁も少ないというメリットを有している。現在、複数の国内家電、材料メーカーと共に国レベルでの研究課題に採用される手法になっている。申請者は、大型化・高品質化ばかりでなく、窒素溶解及び結晶成長のメカニズム解明に従事した結果、本手法は、約 1,500 の高温で、数千気圧以上の窒素ガス使用により、GaN 以外の様々な窒化物結晶合成に応用できることを結論付けている。

2. 研究の目的

(1) 高圧窒素ガスを金属融液中に溶解させることで様々な窒化物単結晶の合成を可能にする『フラックス合成法』を確立する。

サファイア、水晶を代表とする酸化物や、Si、GaAs 等の半導体材料は、CZ 法、FZ 法、ベルヌーイ法、フラックス法といった液相成長法によって高品質単結晶が工業的に合成されているが、窒化物単結晶合成においては液相成長法が確立されておらず、窒化物の有する優れた電氣的、機械的、光学的特性を活かせていない。工業的要請が大きい GaN に限って液相成長法が精力的に研究されているものの、他の窒化物への応用、汎用的研究は行われていない。本提案では、種々の窒化物単結晶合成に汎用的に使用できるフラックス法を確立することを目的とする。

(2) 近年、窒化物超伝導体として注目され

ている窒化バナジウム(V_xN_y)や、超高硬度材として研究が始められた窒化クロム(Cr_xN_y)、窒化ジルコニウム(Zr_xN_y)、窒化ハフニウム(Hf_xN_y)等の遷移金属窒化物を主たる目的物質として、汎用的な窒化物のフラックス合成法を開発する。

現段階では、新たな装置開発は行わず、既存のベルト型高圧装置(現有設備)の反応部に高圧気体を封入可能なカプセルを導入することで、1,500、数千気圧の環境を実現する。専用設備を開発しない制約上、目標とする単結晶サイズは 1mm 程度とする。これは超電導特性、電気特性、硬度等の物性データを得るに十分なサイズである。フラックス成分は、申請者が広く知見を有している Na 系合金から研究を始め、他の金属まで対象を拡げる。これらの遷移金属窒化物合成の結果を踏まえて、遷移金属以外の窒化物や多成分系の新規窒化物合成に向けたデータを整備する。

3. 研究の方法

本提案では様々なフラックスを検討する。例えば Ni は、ほとんどの遷移金属と比較的低温で合金融液を形成(例: Zr-Ni は約 1,000)する上に、通常条件では Ni 自体は窒化物を形成しない。この場合、窒素供給源にアジ化ナトリウムを使用すると、フラックス成分自体が Na-Ni 系となってしまうため、アジ化ナトリウムを使うことは出来ないが、テトラゾール誘導体等、約 200 以上で多量の窒素を放出する有機試薬を使うことが可能である。

また、Ni は約 1,000 以上で窒素を解離・還元する触媒効果を示すことが分かっている。ここでは、Ni フラックスについて例を挙げて説明したが、様々な低融点金属をフラックスとして窒化物合成を試みる。

4. 研究成果

(1) W-N 系結晶合成

Pbフラックスを用いてW-N系の結晶合成を試みた。結晶合成条件は、1,200℃、窒素 1GPaで、Pb フラックスに対してW の比率を、5～30at.%まで変化させて、フラックス内でどのような物質が合成されるかを確認した。

W:Pb=5:95 において得られた結晶の XRD 測定結果を下図 1 に示す。

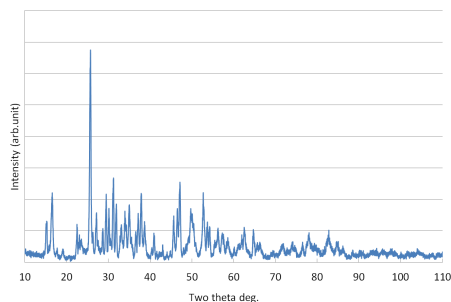


図 1

図 1 に示すように、得られた結晶は、単一相ではなく、複数の相から成る多数の回折パターンを示した。ここで、メインピークは WO_3 であることが判明したものの、多くのマイナーなピークは同定することが出来なかった。また、燃烧式の元素分析装置を用いて構成元素を調べた結果、W, O, N が検出された。

このことから、 WO_3 に加えて、複数のW-N系結晶、W-O-N系結晶が合成されていることが示唆された。しかしながら、 WO_3 以外は既存の結晶データと合致するものがなかったことから、液相合成特有の新結晶が合成された可能性が高いと思われる。

図 2 に、温度 1,200℃、窒素 1GPa において、W:Pb=5:95～30:70 の組成で液中で合成された結晶の XRD 測定結果を示す。

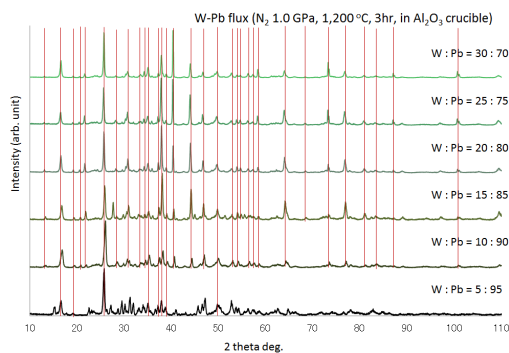


図 2

図 2 中、赤線で示したピークは WO_3 である。W の割合が多くなるほど、合成物中の窒化物

や酸窒化物は WO_3 の単一相へと変化していくことが判明した。この原因は現在のところ不明であるが、W を多く含む金属融液ほど、坩堝材のアルミナを溶解する、或いは、窒素雰囲気中に微量に含まれる酸素を多く溶解させる傾向がある、という仮説を立てて検証している。

(2) Sc-N 系結晶合成

In フラックスを用いて、In-Sc 合金融液に高压窒素ガスを溶解させる手法を用いて ScN 結晶合成を試みた。結晶合成条件は、1,300℃、窒素 50MPa で、In フラックスに対してW の比率を 10～30at.%まで変化させ、1 時間の加圧・加温で合成を試みた。

フラックス内で合成された物質の SEM 写真を図 3 に示す。

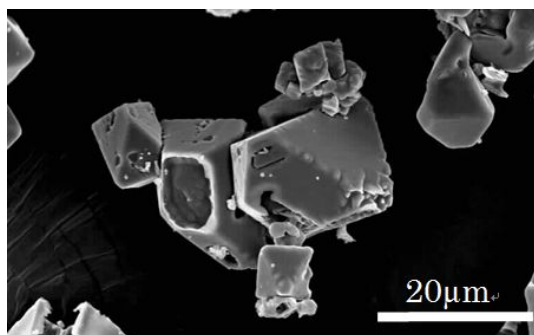


図 3

得られた物質は XRD 解析結果より、不純物を一切含まない ScN 結晶であり、収率は仕込んだ Sc 量に対して 100%であった。

図 3 から分かるように、一つ一つの粒子はサイズ約 20 μ m の単結晶状であり、(111)と(100)を構成面としていることが分かった。また、結晶表面が骸晶となっていることから、育成中、かなり高過飽和状態にあったことが分かる。今後、過飽和度を低く維持することで、大型の単結晶が得られる可能性を強く示唆する結果であると結論付けた。

以上のように、科研費研究で行った『高压窒素ガスを原料とするフラックス法』は、窒化物合成の標準手法としての有効性が確認された。

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 0件)

〔学会発表〕(計 3件)

「高圧合成による遷移金属窒化物系新規超硬質材料の探索」2013年11月、1B11
川村史朗, 遊佐斉, 谷口尚

「高圧下複分解反応における窒化タングステン結晶合成」

高圧討論会、2012年11月、1D09
川村史朗, 遊佐斉, 谷口尚

「高圧下複分解反応による新規 5d 遷移金属窒化物合成」

高圧討論会、2011年11月、1D05
川村史朗, 遊佐斉, 谷口尚

〔図書〕(計 1件)

“ Handbook-of-Crystal-Growth ”, 2014, Elsevier, Fumio Kawamura et.al isbn - 9780444633033 (to be published)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1件)

名称：六方晶窒化タングステン系焼結体の製造方法及び六方晶窒化タングステン系焼結体

発明者：川村史朗/遊佐斉/谷口尚

権利者：(独)物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2013-223694 号

出願年月日：2013年10月28日

国内外の別：国内

取得状況(計 0件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

川村史朗 (KAWAMURA, Fumio)

独立行政法人物質・材料研究機構・先端材

料プロセスユニット・主任研究員

研究者番号：80448092

(2)研究分担者 なし
()

研究者番号：

(3)連携研究者 なし
()

研究者番号：