

放電プラズマ焼結による  $ZrB_2$ -SiC 共晶系超高温構造材料の開発

独立行政法人 産業技術総合研究所・先進製造プロセス研究部門・堀田 幹則

## 1. はじめに

近年、高融点を有する SiC などの炭化物や  $ZrB_2$  などのホウ化物を始めとした非酸化物を複合化させた超高温セラミックス材料の開発が行われている。これらの材料は難焼結性であるため、一般に金属や金属酸化物の焼結助剤を使用する。しかし、助剤は焼結後にアモルファス相や析出物として残留しやすいため、材料の高温特性や耐食性を低下させる。また、酸化物セラミックスの共晶組成を溶解し、一方向凝固法により三次元的に連続して絡み合った組織構造を持つ  $Al_2O_3$ -YAG などの酸化物共晶コンポジットが開発され、融点（約 1800°C）直下まで室温強度を保持する高温強度特性を有することが報告された。以来、国内外で様々な研究が行われているが、酸化物セラミックスは非酸化物と比較して融点や硬度、耐熱衝撃性が低いために、用途が限定される。なお、 $ZrB_2$ -SiC 系を始めとする炭化物やホウ化物を含む非酸化物系にも共晶組成が存在する。非酸化物共晶セラミックスは高融点であるため溶解凝固法により作製されているが、製品の大型化や他の材料との複合化が困難であり、実用化には非現実的である。これに対して、粉末焼結法は精密な温度制御ができ、微細組織制御が容易に可能であることから、適用範囲の拡大が期待される。

## 2. 研究経過

これまでに、放電プラズマ焼結法を用いて、 $ZrB_2$  と SiC の混合粉末からの  $ZrB_2$ -SiC コンポジットの緻密化、微構造および機械的性質について調査し、緻密な  $ZrB_2$ -SiC コンポジットを作製できることを明らかとした。また、溶解凝固法で作製された  $ZrB_2$ -SiC 系などの共晶セラミックスは、微細なラメラ組織を示し、亀裂進展の偏向による高靱化が報告されている。そこで本共同利用研究では、ラメラ組織を有する  $ZrB_2$ -SiC 共晶セラミックス粉末を原料として用いて、放電プラズマ焼結法によって緻密な  $ZrB_2$ -SiC 共晶セラミックスを作製し、得られた共晶セラミックスの微構造および機械的性質を調査した。

## 3. 研究成果

$ZrB_2$ -SiC 系の共晶組成で混合した粉末を成形し、アーク溶解法で溶解して  $ZrB_2$ -SiC 共晶体を作製した。図 1 の SEM 写真に示すように、得られた共晶体においてラメラ組織の形成が観察された。この  $ZrB_2$ -SiC 共晶体を粉砕し分級することで、 $ZrB_2$ -SiC 共晶粉末を作製した。得られた共晶粉末を原料として、放電プラズマ焼結法を用いて、2000°C、保持 3min、真空中、加圧力 20MPa、昇温速度 100°C/min の条件で焼成した。なお、比較として、 $ZrB_2$ -SiC 混合粉末の焼結も同条件で行った。共晶粉末を放電プラズマ焼結法で緻密化させた  $ZrB_2$ -SiC コンポジットの組織を図 2 に示す。共晶粉末から得られた  $ZrB_2$ -SiC コンポジットはラメラ組織を有していた。このラメラ組織は、2000°Cでの焼結によって粒成長している様子が見られた。また、このラメラ組織は組織全体で形成されていなかった。これは、原料として用いた共晶体において、組織全体にラメラ組織が形成されていなかったためであると考えられる。共晶粉末から得られた緻密な  $ZrB_2$ -SiC コンポジットのビッカース硬さは 16GPa を示し、混合粉末から得られた  $ZrB_2$ -SiC コンポジットよりも低い値となった。また、破壊靱性については、混合粉末よりも共晶粉末から得られた  $ZrB_2$ -SiC コンポジットの方がわずかに高くなり、その値は  $3.6MPa \cdot m^{1/2}$  を示した。

## 4. まとめ

放電プラズマ焼結法を用いて、 $ZrB_2$ -SiC 共晶粉末を焼結させることで、共晶組織を有する緻密な  $ZrB_2$ -SiC 系共晶セラミックスを作製できることを明らかとした。つまり、粉末焼結法を利用して、種々の大きさや形状を持つ緻密な共晶セラミックスの作製が可能であることがわかった。

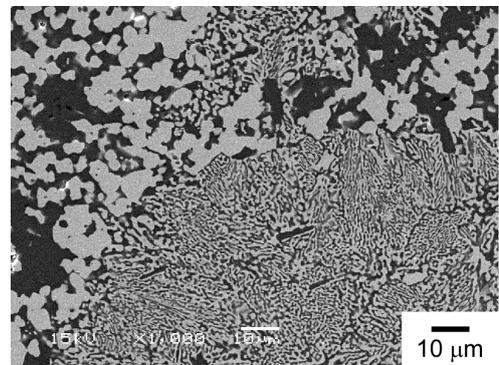


Fig. 1. SEM image of eutectic  $ZrB_2$ -SiC composite prepared by arc melting.

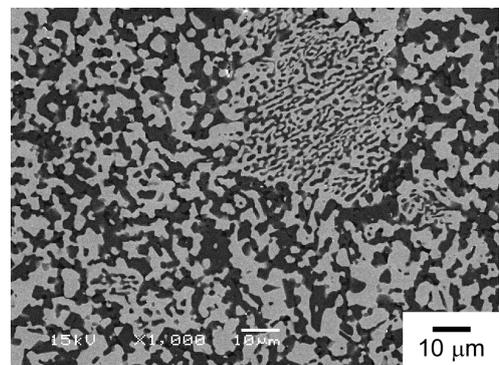


Fig. 2. SEM image of dense  $ZrB_2$ -SiC composite prepared by spark plasma sintering from the eutectic powder.

## 研究課題名 フラワー状構造窒化インジウムの結晶成長に関する研究

研究代表者名  
静岡大学・工学部・坂元尚紀

研究分担者名  
静岡大学・工学研究科・小澤貢太郎

### 1. はじめに

窒化インジウムはバンドギャップエネルギー約 0.7eV の化合物半導体である。赤外光に相当するバンドギャップを利用し、赤外発光・受光素子などへの応用が期待されている物質である。我々はこれまでに、大気圧ハライド CVD 法により Si 基板へフラワー状構造を有する窒化インジウムを作製することに成功している。フラワー状構造は窒化インジウムの単結晶から成り立っているため、結晶格子面を反映した六回対称性を持った構造をしている。フラワー状構造 InN の応用分野は、近赤外光を利用した光通信技術が最適と考えている。応用形態としては発光のみならず、透明基板からの透過光を利用した分光素子としても利用可能と考えている。近赤外光は空気散乱による信号ロスが少なく、かつ人体に無害な光として、室内や屋外での光通信への応用が期待されている。フラワー状構造 InN は InN の結晶構造を反映した六回対称性を有する形状であり、花柱・花卉のなす角度が厳密に一定であるため、指向性の高い発光・分光素子として応用可能であると考えられる。通常、CVD 法による InN 成長では薄膜成長が起こることが一般的であるが、本実験条件においてはフラワー状構造を有する形状に成長が起こる。このことは薄膜とは全く異なる成長様式による結晶核発生・結晶成長が起きていることを意味している。現在は結晶核発生の本質的な原因が明らかになっていないが、これを理解することによりフラワー状構造 InN や柱状構造成長した InN のパターンニングが可能となれば、さらに応用可能性が広がる。将来的なパターンニングの可能性を検討するためにも、本研究提案である結晶成長様式に対する理解は必要不可欠であると考えている。

本研究計画では、TEM を利用した結晶断面の微構造および結晶構造解析等により、フラワー状構造窒化インジウムの結晶成長過程を詳細に検討することを最終的な目的とする。

### 2. 研究経過

初めに TEM を利用した結晶断面を得るために、FIB(Focused Ion Beam)による加工を試みたが、作製されたフラワー状構造 InN は Ga イオンビームによるダメージを極めて受けやすく、観察中にたちまち形状が変化してしまうために、通常的手法では加工が非常に困難であることが分かった。そのため低加速電圧による加工方法や試料ダメージの比較的低い Ar イオンによるミリング (イオンスライサーを使用) 等を試みている。これらの方法により試料を加工できる可能性は見出されているが、新たな条件出しが必要となるために現時点では TEM 観察に十分な程度まで薄く加工することは出来ていない。

一方、サファイア a 面基板上へ異なる成長時間で成長させた InN 結晶の表面微構造を FE-SEM で高分解能観察することにより結晶成長メカニズムを推定した。その結果、六角柱状結晶 c 軸方向に成長する面の先端は{10-11}面から成る尖塔形をしており、これらの面は微細な結晶ステップから形成されていることが明らかとなった。さらに興味深いことに、InN 結晶成長初期過程ではこのステップが幅広く、面指数が不明瞭な構造をしていることが分かった。また結晶のサイズを比較することにより InN 結晶の成長はある時間で停止することが分かるが、InN 結晶成長初期段階に存在する不安定面から安定面へと変化することにより成長が停止することが示唆された。

### 3. 研究成果

1. Growth Mechanism of Hexagonal InN Crystals/Flowers by APHCVD, N. Sakamoto, et al., Proceedings for The 3<sup>rd</sup> International Symposium on Innovations in Advanced materials for Optics & Electronics, October 17-20, 2010, Toyama, Japan, p 101-103 (2010)

2. ハライド CVD 法により作製した窒化インジウム(InN)結晶の形態制御、村瀬 智宏, 杉浦 永, 坂元 尚紀, 脇谷 尚樹, 鈴木 久男、平成 22 年度粉体工学会秋期研究発表会(2010)

### 4. まとめ

フラワー状構造 InN の結晶成長機構解明のため、薄片化により TEM を用いた解析を目指していたが、現段階では加工の困難さのために TEM 観察には至っていない。一方、FE-SEM による表面微構造解析から、結晶成長の端面が{10-11}面から成り、かつこの面は成長初期段階には不明瞭であるが成長に伴って明瞭な面となり、同時に結晶表面のステップが微細化していくことが明らかとなり、また安定面の生成が成長停止につながることを示唆された。来年度は TEM 試料加工と観察を継続し、また本課題は 3 年目となるので、これらの成果を論文等で積極的に報告していきたい。