

重畳磁場環境下における気晶反応に伴う気孔形成メカニズムの解明

Elucidation of Formation Pores during Gas-Eutectic under High Static Magnetic Field

阪大・産研 上野俊吉
東北大・多元研 小嶋秀和, 福山博之
東北大・金研 淡路 智

S. Ueno¹, K. Kobatake², H. Fukuyama² and S. Awaji³

¹ The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

² Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

³ Faculty of Engineering, Tohoku University

1. はじめに

シリコンは熱膨張係数が小さく熱伝導率が高いため、方向性気孔を有するポーラスシリコン(ロータスシリコン)は熱交換器としての応用が期待されている。筆者らは、水素雰囲気下でシリコンを一方方向凝固させることにより、多数の方向性気孔を有するロータスシリコンの製造に成功している [1,2]。ロータスシリコンは、融点における固相と液相の水素溶解度差を利用し、一方方向凝固により作製される。ロータス金属・半導体の気孔形成機構を図1に模式的に表す。凝固速度が速い場合、過剰の水素原子を含む固相が形成され、固相に溶解しきれない水素が固相から放出され、固液界面付近の固相を拡散して気孔に流入し、一方方向凝固により気孔は凝固方向に成長する[3]。図1に示す気孔形成機構では、気孔が凝固方向に長く伸び続けることが期待できるが、実際のロータス金属の気孔は、長くても数ミリである。特にロータスシリコンの場合、気孔アスペクト比は、他のロータス金属と比較して小さくなる[1]。気孔が長く伸び続けない主な原因として、対流による固液界面前方の液相の揺らぎによる影響が考えられる。また、ロータスシリコンの場合、極端に気孔アスペクト比が小さくなる原因としては、凝固膨張などが影響していると考えられる。

ロータスシリコンをヒートシンクなどの熱交換器として応用する際、数ミリの気孔長が必要とされており、改善が求められている。

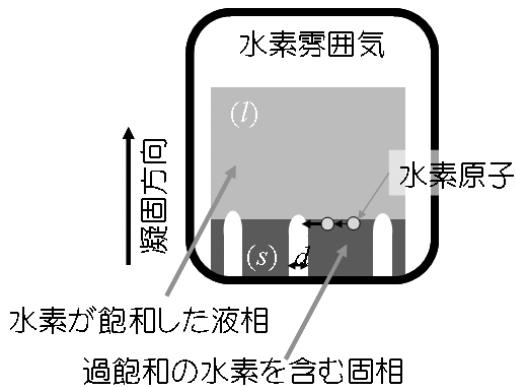


図1 ロータス金属の気孔形成機構

気孔が長く伸び続けない主な原因が対流であると考えられることから、筆者らは対流を抑制した環境下にお

ける気孔形成機構の詳細を調べている。強い静磁場を印加した場合、融液の対流が抑制されることが知られていることから、強い静磁場下での凝固実験を行い、気孔形成に及ぼす磁場の影響を調べた。

2. 実験方法

実験装置を図2に示す。純度99.999%のシリコン0.8gを石英の皿に置き、半導体レーザーを用いて急速加熱を行った。固体のシリコンは半導体で高周波コイルで加熱することができないため、半導体レーザーによる加熱が必要である。レーザーを用いた急速加熱により、試料の石英皿からの汚染を避けることができる。加熱され半溶融状態になるとシリコンに誘導電流が流れるため高周波コイルによる加熱が可能になり、すり鉢状の高周波コイルにより電磁浮遊させることができる。試料を電磁浮遊させた後、レーザー加熱を遮断し、試料をすり鉢状高周波コイルの中心付近に位置させて溶解させた。試料が完全に溶解した温度をシリコンの融点(1685 K)として放射温度計の温度補正を行った。その後、Ar-H₂混合ガスあるいはArガスを0.1 MPaまでチャンバーに導入した。ガスを導入した後、試料の温度を融点より100 K高い1773 Kに上昇させ、融液と雰囲気ガスが十分平衡に達するように0.6 ks間保持した。その後、試料をすり鉢状高周波コイルの中心から上方へ移動させて冷却凝固させ、石英皿で凝固材を回収した。静磁場は、0から5 Tまで変化させた。

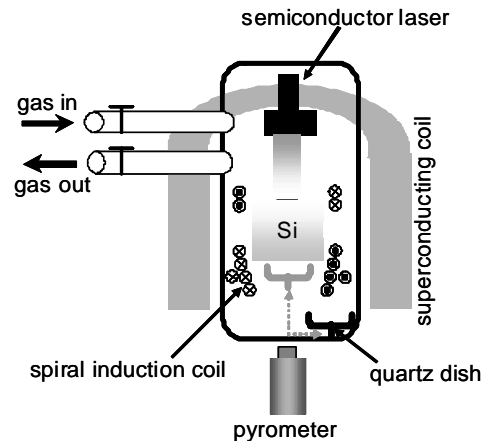


図2 静磁場を印加した電磁浮遊装置

3. 結果と考察

3-1 気孔形成に及ぼす水素分圧の影響

小島らはシリコン融液の熱伝導が2-4 T の静磁場下で一定になることを示している[4]。このことは、シリコン融液は2 T 以上の静磁場下では対流が抑制され剛体球として扱えることを示唆しており、5 T の静磁場はシリコン融液の対流を抑制するのに十分な値であると考えられる。静磁場を5 T で一定にして、水素分圧を変化させて凝固実験を行った。融点直上のシリコン融液中の水素原子拡散はWieringen[5]およびHara[6]により測定されている。いずれも拡散係数は $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ のオーダーであるため、直径が0.8 cm のシリコン融液球全体に水素原子が拡散するのに0.6 ks は十分な時間である。

得られた試料の断面を図3に示す[7]。Ar および25%水素雰囲気ではノンポーラス材が得られた。一方、50%水素雰囲気下では中空球が得られた。前者の場合、融液中の水素原子濃度が気孔を形成するのに不十分であったため、気孔が形成されず、一方、後者では、凝固がある程度進行した段階で融液中の水素原子濃度が気孔を形成するのに十分であったため、気孔が形成したと考えられる。

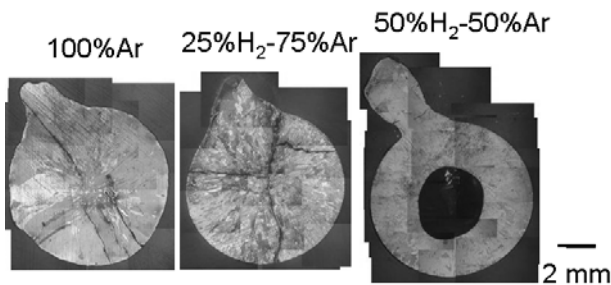


図3 5Tの静磁場で作製した試料の断面

3-2 気孔形成に及ぼす静磁場の影響

50%水素の雰囲気下では中空球が得られたことから、雰囲気を50%水素で固定し、静磁場を変化させて凝固実験を行った。得られた試料の断面を図4に示す。磁場を印加しない場合はノンポーラス材が得られたのに対し、静磁場を印加した場合には中空球が得られた。

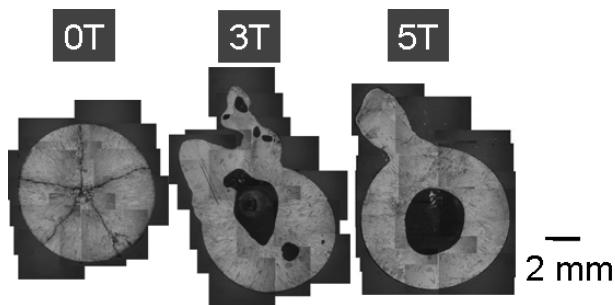


図4 50%水素雰囲気下で作製した試料の断面

図5を用いて磁場を印加しない場合に気孔が形成し

ない理由を考察する。シリコン融液球を1773Kで保持する際、シリコン融液球はすり鉢状コイルの中で位置が定まらず常に振動している。また、表面は高周波コイルからの誘導電流に起因した対流が起る。過冷却状態から凝固を行う際、磁場を印加しないときは表面のいたる個所から結晶核が発生し、結晶成長することが知られている。対流が起こっているため結晶核は融液内部にも運ばれ、結晶化は融液球全体から進行する。このとき、凝固速度が遅いため、ロータス金属の形成機構とは異なり過剰の水素を含む固相が形成されないため、固相に気孔は形成されない。結晶成長が融液内部のいたるところから開始するため、融液に溶解していた水素はすべて雰囲気中に散逸するためノンポーラス材が得られる。

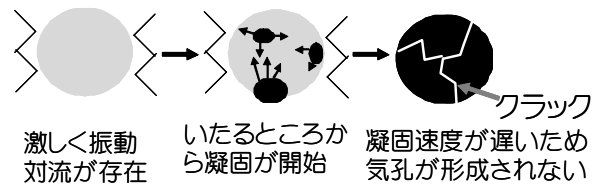


図5 磁場を印加しないときの凝固

一方、磁場を印加した場合の気孔形成機構は図6のように説明される。3Tおよび5Tの磁場を印加した場合、シリコン融液球はすり鉢状コイルのある定点で安定する。過冷却状態から凝固を行う際、凝固は融液球の表面から開始し、中心に向かって進行する。凝固速度が遅いため、水素は球内の液相に吐き出されながら凝固が進行するため、固相内に気孔は形成されない。水素原子が液相に吐き出されながら凝固が起こるため、凝固の進行とともに内部の融液中の水素濃度が増加し、水素濃度が飽和に達し、中空球が形成される。

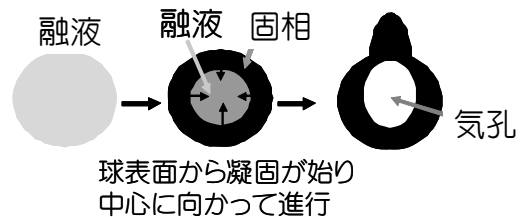


図6 磁場を印加したときの凝固

シリコンの融点において、液相の体積は固相のそれより小さいため、シリコンは凝固膨張する。したがって、凝固が進行するにつれ液相には応力が付加されるため、応力緩和のために融液が吹き出し、突起体が形成される。

3-2 表面構造に及ぼす静磁場の影響

ロータス金属の気孔形成機構においては、固相の結晶配向やデンドライトの成長により気孔形態が変化することが知られている。したがって、凝固材の結晶配向や

デンドライト成長への磁場の影響を調べた。図7に25%水素および50%水素雰囲気下で、磁場を0, 3, 5 Tと変化させて作製した試料の表面構造を示す[8]。磁場を印加しない場合は、平らな表面が形成され、3Tのときには表面の結晶上に10 μm以下の微細な凹凸が形成された。5 Tまで静磁場を高めると、ファセット結晶が表面に形成された。5Tではファセットのデンドライト結晶が晶出し、3Tでは葉様のデンドライトが晶出している。シリコン結晶は過冷度が変化すると成長するデンドライトの形状が変化することが知られている[9]。過冷度が小さい場合には葉様のデンドライトが晶出し、過冷度が大きい場合にはファセットデンドライトが晶出すると報告されている[9]。

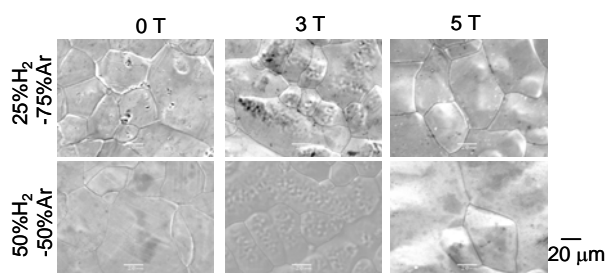


図7 表面構造の磁場による変化

図8に冷却曲線から得られた最大過冷を示す。熱伝導度が高い水素が雰囲気に含まれるため融液は過冷されやすく、いずれもシリコンの最大過冷度として報告されている270Kの値を示す。本実験の結果、水素分圧および静磁場は過冷度に影響しないことがわかった。したがって、図7で見られる表面構造の変化は磁場の影響であることが確認される。磁場により、初晶の配向が変化することはこれまで報告例がなく、その詳細は現在解明中である。

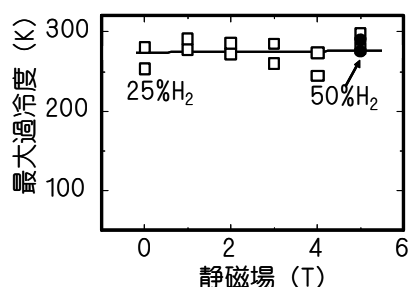


図8 最大過冷度に及ぼす磁場の影響

4. まとめ

平成20年度の共同利用研究では、シリコンの気孔形成に及ぼす磁場の影響を調べた。結果、以下のことが明らかとなった。(1)磁場を印加しない場合は、結晶核が融液のいたるところに発生し、結晶成長するため、ノンポラス材が得られる。(2)磁場を印加した場合は、融液

球表面から凝固が開始し、中心に向かって進行するため、凝固とともに内部の融液中の水素濃度が増加し、飽和に達するため気孔が形成される。(3)磁場が変化すると、初晶のデンドライト構造が葉様からファセット状に変化する。その詳細は現時点で明確にされていないため、さらなる実験的な検証と考察が必要である。

平成20年度の共同利用研究で得られたこれらの研究成果は、2報の学術論文としてまとめ、現在、印刷中である。

参考文献

- [1] T. Nakahata and H. Nakajima, *Mater Sci Eng A*, **384**, 373-376 (2004).
- [2] S. Ueno, S.Y. Kim and H. Nakajima, *Porous Metals and Metallic Foams*, 225-228 (2008).
- [3] S. Yamamura, H. Shiota, K. Murakami and H. Nakajima, *Mater. Sci. Eng.A*, **318**, 137-143 (2001).
- [4] H. Kobatake, H. Fukuyama, I. Minato, T. Tsukada, S. Awaji, *Appl. Phys. Lett.*, 90094102 (2007).
- [5] A.V. Wieringen, N. Warmoltz, *Physica*, **22**, 849-865 (1956).
- [6] A. Hara, *Jpn J. Appl. Phys.*, **46**, 962-964 (2007).
- [7] S. Ueno, H. Kobatake, H. Fukuyama, S. Awaji and H. Nakajima, *Mater. Lett.*, in press.
- [8] S. Ueno, H. Kobatake, H. Fukuyama, S. Awaji and H. Nakajima, *J. Phys. (Conf. Series)*, in press.
- [9] K. Nagashio, K. Kuribayashi, *Acta Mater.*, **53**, 3021-3029 (2005).