NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE 2018



ラボから飛行性

新材料を実用化に導くプロセス技術

ラボでの長い試行錯誤、数々の実験の失敗……

それらを乗り越え、ついに高いポテンシャルを秘めた材料を見出したとき

研究者の喜びはいかほどだろう。

この材料が目の前のあらゆる製品に組み込まれれば、

人々の生活を豊かにし、人類が抱える課題の解決にも役立つと、期待は無限に膨らむ。

だが、ラボでの成功は、必ずしも新材料の社会での活躍を約束するものではない。

社会で広く普及させるためには、

高い性能を維持し、時に向上させつつ、

大量に、安定した品質で、しかも低コストでつくり出すことが求められる。

だからこそ、NIMS機能性材料研究拠点の研究者たちは、

新たな機能をもつ材料を追い求めるとともに、作製プロセスの吟味に骨身を惜しまない。

「材料を社会で役立てたい」

そのゆるぎない想いが、材料をラボの外へ、

そして未来の社会の屋台骨へと、導いていくにちがいない。



泉



三井金属鉱業株式会社

samu Yashima

Special Dialogue 特別対談

量産化を見据えた新材料開発を

実用化に不可欠なのはプロセス技術の開発である。数々の新材料の開発、そして量産化に携わってきた三井金属鉱業フェローの八島勇氏と、NIMS機能性材料研究拠点でプロジェクトの責任者を務めるーノ瀬泉副拠点長が、プロセス技術の創出に必要なもの、そして開発の難しさを語り合う。

新材料を開発するだけでなく 社会に普及させたい ― 八島勇

新材料を 世の中の役に立てる

一ノ瀬 三井金属鉱業は非鉄金属の製 錬に強いというイメージがありますが、 スマートフォンなど電子機器の配線材料 に使われる極薄の銅箔や自動車・二輪 車用の触媒をはじめ、さまざまな機能性 材料を開発されているのですね。

八島 三井金属鉱業は、1874年(明 治7年) に三井組が岐阜県神岡鉱山で 操業したのが始まりで、現在は総合素材 メーカーとして、銅箔や触媒のほか、電 池材料からセラミックスまで多様な素材 を扱っています。 私は 2015 年まで機能 材料研究所の所長を務め、現在はフェ ローとして新商品や新技術の開発をサ ポートしています。

ーノ瀬 八島さんと NIMS とのつなが りは古いと聞いています。

八島 もう30年前の話になりますが、 NIMS の前身である無機材質研究所の 研究生でした。会社から派遣された研 究生で、当時はダイヤモンドの気相合成 を担当していました。

その後 NIMS で培った半導体技術 を活用して、熱エネルギーと電気エネル ギーを相互に変換できる熱電材料の研 究開発に取り組みました。そして体温と 気温との温度差で発電する材料を開発 し、大手時計メーカーの腕時計用発電 モジュールに採用されました。しかし、 腕時計の用途以外では、発電能力が不 足していたため、開発した材料を大きく 社会に普及させるまでは至りませんでし た。そうした悔しい経験もあって、新材 料を開発するだけでなく、社会に普及さ せたいと強く思っています。

ーノ瀬 NIMSで新材料の開発プロ ジェクトが始まるときも、必ず出口を見 据えた戦略が求められます。しかし、プ ロジェクトが順調に進むと新材料は次々 と生まれるものの、実用化されて世の中 の役に立つところまでいくものは多くあ りません。それは、量産化に伴うコスト、 品質、歩留まりの問題など、さまざまな 壁が立ちはだかるからです。

八島 それらの問題は材料を開発する 全ての企業が直面する問題であると言っ ても過言ではありません。いかに高品質 な材料を低コストで生産するかがポイン トです。三井金属鉱業の機能材料研究 所では、基礎研究としての新材料開発に 加えて、量産化のためのプロセス技術の 開発も重要と考えています。

化学工学に基づいた プロセス技術

一ノ瀬 これまでに、どのようなプロセ ス技術を開発されたのでしょうか。

八島 多数ありますが、その1つが、自 動車用の触媒です。自動車用の触媒は、 酸化環元状態が著しく変化する状況の 中で高い浄化性能を維持することが求 められます。私たちは、酸素吸蔵放出能 力と比表面積の両方を著しく高めた触媒 材料を開発し、大手自動車メーカーに採 用された実績があります。

基礎研究では数百ミリリットルの容器 を使用して触媒を合成します。しかし量 産化する場合には、数百~数千リットル の容器を使って合成する必要がありま す。ところが、容器が大きくなると化学 反応が不均一になり、容器の上と下、中 心と端で、生成物が異なってしまうこと があるのです。1回目の合成は成功した ものの、後は何回やっても目的仕様の材 料を合成できないことがありました。

一ノ瀬 研究段階では、小さな規模で 実験を行うので、あっという間に物質は 拡散し熱も伝わりますが、規模が大きく なると、物は動かないし、熱も伝わらな いことが原因ですね。どうやって問題を 解決したのでしょうか。

八島 まずは反応容器の見直しです。 反応液の拡散経路や pH などを詳細に モニターし、熱力学や溶液化学の計算を 徹底的に行い、拡散効率の優れた反応 容器を設計しました。

また、反応液を投入する順序やスピー ドによって、生成物の粒径や結晶性が変



三井金属鉱業 機能材料研究所で開発した、自動車用の排ガス浄化用触媒。 左のセラミックス担体は4輪車用、右のメタル担体は2輪車用。 内側に、独自開発した高い浄化性能をもつ触媒層を塗布している。



材料開発の初期段階から実用化まで 一気通貫に考えることが重要 — -/瀬泉

わります。コントロールしやすく、再現性 に優れた反応系を選択しました。

一ノ瀬 私が進めている、油田での可燃性ガス回収に用いる吸着剤の開発でも、吸着容器と物質輸送の重要性を痛感しています。研究室レベルの小規模な実験では、よい性能が得られますが、その成果をもとにいきなり油田で利用できるだけの大量の回収処理はできません。まずは、ある程度大きい規模でもきちんと性能が出る材料や装置を開発し、実用化に向けて一歩、二歩スケールアップさせているところです。

産学連携が量産化を加速する

ーノ瀬 スケールアップを進める中で、 材料開発の初期段階から常に、どのよう なプロセスで量産化し実用化するのか、 一気通貫に考えることが非常に重要だと 感じています。

八島 本当にその通りです。しかし、材料開発の国際競争が激化するなか、基礎研究から実用化まで、企業が単独で行うことは難しくなっています。そこで、

各研究機関や大学の研究者が持つ材料やプロセス技術に関するユニークなアイデアと、企業独自の量産化技術とを融合させることで実用化に繋げていく――そのような連携ができれば、日本は素晴らしい国になるでしょう。

ーノ瀬 NIMSでも、量産化プロセス技術の開発まで単独で行うのは難しいため、研究機関と産業界との橋渡しをいかにするかが議論されています。

NIMSの機能性材料研究拠点では、2016年に「機能性材料のシーズ顕在化に向けたプロセス技術の創出プロジェクト」を立ち上げました。新材料だけではなく、プロセス技術も併せて提案することで、産業界とともにイノベーションを起こしていきたいものです。本誌で取り上げる超伝導線材(P.6参照)はサブテーマの1つです。そのほかにも、次世代半導体材料(P.8参照)や高機能なセラミックス(P.10参照)など、幅広い材料をターゲットにプロセス技術開発を行っています。

八島 量産化には科学的な基本データ が得られていることが重要です。それが あれば、企業としては安心して取り組めます。NIMSには、ぜひ信頼性の高いデータを出していただき新材料を普及させていきたいですね。

プロセス技術によって 広がる可能性

一ノ瀬 もうやり尽くしたと思われているような材料でも、プロセス技術によっては世の中が変わってしまうほどの画期的な性能が出る可能性もあります。私の専門ではありませんが、溶かした金属を急冷すると強度の高い「金属ガラス」ができるというのも、その一例でしょう。すでにある材料にも目を向けるとともに、今までなかった物、つくれなかった物をつくるプロセス技術の開発も、私たちの重要な任務です。

八島 この時代、多様な考えとアイデアがなければ世界に先駆けた画期的な商品を生み出すことはできません。NIMSにはこれまで以上に、ユニークな材料とプロセス技術の提案を期待しています。(文・鈴木志乃/フォトンクリエイト)

Process 1

加工性と超伝導性の両立へ

「超伝導材料」の 線材化を極める

電気抵抗がゼロで、発熱することなく強磁場を発生させられること から、医療用MRI (核磁気共鳴画像法) や加速器に利用されてい る超伝導電磁石。しかし、超伝導電磁石を実現するには、超伝導 材料の線材化というプロセス開発が不可欠だ。この線材化技術で 世界をリードしてきたNIMSで、新たなプロセス技術の開発に取り 組んでいるのが菊池章弘だ。



菊池章弘

NIMS で見いだされたブロンズ法

現在、医療用 MRI (核磁気共鳴画像 法) や NMR (核磁気共鳴分光法)、リ ニアモーターカー、加速器、核融合炉な どに利用されている超伝導電磁石。その 9割以上に、ニオブチタン(NbTi)と いう超伝導合金が使われている。しか し、NbTi の臨界磁場は約10 テスラ(T) で、それを超える磁場では超伝導が破れ てしまう。より NMR の分解能を上げた り、加速器において高エネルギー化する には、磁場は大きければ大きいほどよい。 そこで注目されたのが、ニオブ3スズ (Nb₃Sn) 化合物だ。Nb₃Sn は NbTi の倍以上の臨界磁場を有する。NIMS は、前身である金属材料技術研究所の 時代から Nb₃Sn の線材開発を世界的に リードしてきた。現在、そのバトンを受け 継ぎ、さらに Nb₃Sn 線材の性能を向上 させようとプロセス開発を続けている低 温超伝導線材グループの菊池章弘はこう 語る。

「現在 NbTi が普及しているのは、可塑 性があり、汎用性のある製法で線材化 できるから。一方、Nb₃Sn は硬くてもろ いため加工しにくく、どうやって線材にす るか世界各国で研究開発が進められまし た。そんな中、NIMS は『ブロンズ法』 と呼ばれる製法を見いだしました」

ブロンズ法とは、銅 (Cu) とスズ (Sn) の合金(ブロンズ)に複数の穴を空け、 そこにニオブ (Nb) を挿入して金太郎飴 を作るように細長く伸ばしていく手法の こと。これを途中で何百本と束ね、さら に細長く伸ばす。ブロンズも Nb も室温 で、各々の配置を保ったまま均一に伸ば して複合加工できる。加工後、最後に熱 処理をほどこして、数ミクロン径の Nb 芯をNb₃Sn に変換する。ブロンズ法 Nb₃Sn 超伝導線材は、現在、フランス の「ITER (国際熱核融合実験炉) | に も使われている。

「たとえどんなに性能がよくても、小さ なサンプルしか作れなければ論文だけで 終わってしまいます。広く世の中に役立て るには、線材の長尺化を見据えたプロセ ス開発が重要です」と菊池は語る。

ブロンズ法 Nb₃Sn 線材の 性能向上

実用化を果たした Nb₃Sn であったが、 さらに臨界電流密度を高めるためには、 ブロンズ中に含まれる Sn 量を増やして、 より多くの Nb₃Sn を生成させる必要が ある。

ブロンズ法の原料には、福井県にある (株)大阪合金工業所がつくり出したブ ロンズを使っている。超伝導線材の原料 とするには組織や組成の均一さが求めら れ、大阪合金工業所の高い技術力がそ の実現を支えてきた。このブロンズ中に 含まれる Sn 量は最大でも 16 質量パー セント(mass%)。さらに濃度を上げると、 割れやすくなって加工できなくなる。そこ で菊池は大阪合金工業所と共同で、いか にブロンズ中の Sn 量を高めるかという 課題に取り組んだ。



図 1 組織制御された高Sn濃度プロンズ (18.5mass%)。600°Cで200%の伸びを示す(上)。組織制御されていない従来プロンズ(下)。

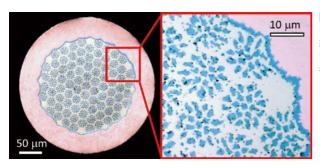


図2 世界最高Sn濃度を誇る新しいプロンズ法Nb₃Sn極細多芯超伝導線材。線材外径は0.3ミリ。その内部の超伝導フィラメント数は1,615芯でフィラメント径は数ミクロン。

「カギとなったのはブロンズに添加するチタン (Ti) です。 Nb_3Sn に Ti が固溶すると、強磁場での臨界電流密度が向上することが知られていました。そのため、原料のブロンズにはわずかな Ti が入っています。そこで我々は Ti の挙動を詳細に調べ上げ、Ti はブロンズ中で Sn を優先的にとらえ、Cu-Sn-Ti 化合物として安定化させる働きがあることを明らかにしました。

そして、Sn 量だけでなくTi 量も同時に増やしブロンズに添加することによって、世界最高値の18.5 mass% というSn 濃度を誇るブロンズをつくり出しました。また、Cu-Sn-Ti 化合物を微細分散させる組織制御を行ってムラのない組織をつくることで、延伸性を高めることにも成功したのです(図1)」と菊池は語る。そしてついに、2016 年、このブロンズを使って Nb_3Sn 極細多芯線材の開発に成功したのだった(図2)。

Nb3AI 線材の実用化を目指して

そんな菊池が現在、第3世代の超伝導線材として実用化に取り組んでいるのが、ニオブ3アルミニウム(Nb₃Al)だ。

「 Nb_3Sn より、強磁場でも超伝導状態が壊れにくく、曲げや引張りひずみによる性能劣化が少ない。高磁場電磁石に要求されるこの2つの特徴が Nb_3Al には備わっていて、多くの研究者が実用化を心待ちにしています」と菊池。

しかし Nb_3Al では、 Nb_3Sn で成功 を収めたブロンズ法が使えない。そこで

NIMSでは「ジェリーロール法」と「急熱 急冷法」の2つのプロセスにより実用化 しようとしている。

「ジェリーロール法」は、まず Nb と Al の薄いシートを重ね巻きにする。断面がジャムを巻いたロールケーキに似ていることからその名が付けられた(図3)。それを引き延ばして六角形の棒状に成形し、数百本束ねて多芯線材を作製する。 Nb と Al の反応距離をナノスケールまで短くし、Nb3Al を生成しやすくするためだ。次に熱処理。Nb3Al の場合、通常 Nb3Sn で行われる 700 \mathbb{C} \sim 800 \mathbb{C} の熱処理では良い特性が得られない。理想的な結晶構造の Nb3Al は約 2,000 \mathbb{C} の高温で安定相となるからだ。そこでNIMS では、高真空チャンバーの中で線材を 2 つのドラムに巻き替えながら直流

通電して 2,000 でまで加熱し、引き続き 室温近傍の液体金属ガリウム (Ga) 浴に 突入させて急冷する 「急熱急冷法」を開発した (図 4)。 これにより、 Nb_3 Al 線材の長尺化も可能となった。

しかし実用化するには乗り越えるべき 大きなハードルが残っている。「ジェリーロール法と急熱急冷法は Nb₃Al の線材 化プロセスの道筋だと思っていますが、 今後広く社会に普及させるためには企業 が既存の装置を活かして生産できるよう なプロセス技術の研究が必要です。線材 の更なる性能向上も求められています」 と菊池。

最近、ジェリーロール線材をNIMS内で製造する体制を整えた。これによりNIMSは、ジェリーロール法と急熱急冷法の2つのユニークなプロセス技術を保有する世界唯一の研究機関となり、キロメートル級のNb3Al線材をインハウスで製造して研究開発を進めることができるようになった。「国内外の研究者やエンジニアに、NIMSへ我々のプロセスを学びに来て欲しいですね。そして、世界中に技術を橋渡しして、ぜひとも実用化を果たしたいと思っています」。菊池は決意を新たにする。

(文・山田久美)

参考文献

H. Taniguchi et al., TEION KOGAKU 50, p.p. 186-193 (2015)

A. Kikuchi, TEION KOGAKU 53, p.p. 27-34 (2018)



図3 NIMSでインハウス製造したジェリーロールビレット。Nb芯棒に0.1ミリ厚のNb箔と0.03ミリ厚のAl箔を重ね巻きして銅管に挿入する。これを静水圧押出して細く加工し、束ねて多芯線材を作製する。



図4 NIMSで独自開発した「急熱急冷処理装置」。装置右下がその心臓部 (表紙下段に細部写真)。純銅製の滑車と液体金属ガリウム (Ga) 浴の間で通電加熱して約2,000°Cに到達し、引き続きGa浴中に突入させて急冷する。急冷することで、優れた特性の高温相を室温で得ることができる。

Process 2

次世代半導体として急浮上!

「α型酸化ガリウム(Ga₂O₃)」 の作製を極める

産業機器や家電製品のインバーターに搭載されている「パワー半導体」。より高電圧、高温に耐えることができ、電力変換効率が高い新たな材料が求められている中、実用化に近い次世代パワー半導体として急浮上しているのが、酸化ガリウム (Ga_2O_3) だ。その中でも α 型と呼ばれる Ga_2O_3 を作るプロセス技術の研究開発を進めている大島祐一に話を聞いた。



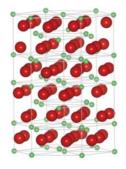
大島祐一 機能性材料研究拠点 光学単結晶グルーフ

SiC や GaN をしのぐ 酸化ガリウムのポテンシャル

産業機器や家電製品、情報通信機器 ――あらゆる電気機器に搭載されてい る、インバーターなどの電力制御素子。 直流と交流の変換や、電圧変換といっ た役割を担う。近年、車両やサーバーの さらなる省エネルギー化に向け、より高 電圧、高温に耐える素子が求められてい る。「パワーデバイス」とも呼ばれる電力 制御素子の高効率化を実現するため、こ れまでに使われてきたシリコンに替わる 「パワー半導体」材料が注目されている。 2014 年に実用化された炭化ケイ素(SiC) や、研究開発が進む窒化ガリウム (GaN) がそれである。それらよりもさらに大き なバンドギャップをもち、さらなる高耐 圧化や高効率化が期待できることから最 近になって急浮上しているのが、酸化ガ リウム (Ga₂O₃) だ。中でもα型 Ga₂O₃ の研究開発を進めているのが光学単結 晶グループの大島祐一である。

「 Ga_2O_3 は結晶構造の違いによって α 型、 β 型などに分けられます。パワー半導体の特性として重要なバンドギャップを見ると、 β 型で $4.5 \mathrm{eV}$ 、 α 型では $5.3 \mathrm{eV}$ にもおよび、 $3.5 \mathrm{eV}$ 以下にとどまる SiC や GaN よりも遙かに大きく、パワー半導体として高いポテンシャルを有します。しかし、これまでの研究開発では、 β 型 Ga_2O_3 が主流でした。それは、結晶を成長させるための、基板の問題に起因しています」と大島は説明する。

図1 α型Ga₂O₃とβ型Ga₂O₃の比較

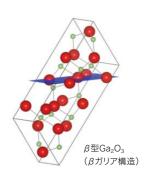


 α 型 Ga_2O_3 (コランダム構造)

カギは高品質な基板の開発

高性能なパワー半導体を得るには、欠陥の少ない高品質な半導体単結晶薄膜の製造が必須である。その成膜には、エピタキシャル成長と言われる技術が用いられる。そこでは、得るべき半導体単結晶と近い格子定数をもった基板結晶が必要となる。

ここで、先に大島が指摘した基板の問題が出てくる。 β 型 Ga_2O_3 では、融液成長で得られる高品質な基板結晶を使



GaNのHVPEに取り組んでいました。 GaNもまた、基板との格子定数の違いから生じる結晶欠陥が問題となっていましたが、選択性成長技術やボイド形成による応力緩和技術といった工夫を凝らすことで、高品質基板の量産に成功しました。今、それらの経験を参考にしながら高品質化に取り組んでいるところです」

2014年に大島は、その第一歩として世界に先駆けて HVPE 法による α 型 Ga_2O_3 の成膜に成功した(図 3)。

えば、エピタキシャル成長による高品質な単結晶薄膜の製造が可能だ。ところが、コランダム型といわれる α 型 Ga_2O_3 の融液成長は原理的に不可能であり、 α 型 Ga_2O_3 の基板結晶を得ることが困難だった。また、 α 型と β 型は格子定数が異なるため、 β 型 Ga_2O_3 の基板結晶を使っても、高品質な α 型 Ga_2O_3 のエピタキシャル成長は不可能だ (図1)。

「とはいえ、 α 型 Ga_2O_3 の高いポテンシャルを活かさない手はありません。そこで私は、ハライド気相成長 (HVPE) 法を駆使することで、この課題を乗り越えようと考えました。HVPE 法で α 型 Ga_2O_3 の基板結晶を得る技術を確立し、パワー半導体としての α 型 Ga_2O_3 の開発を加速しようと考えたのです」と大島は語る。

GaN 開発の経験を活かし 高品質な酸化ガリウム基板を

HVPE 法は化学気相成長法の一種で、原料となる塩化物ガスを発生させ、基板結晶表面に到達した塩化物ガスが反応して半導体結晶として析出する仕組みだ(図2)。エピタキシャル成長技術には、他にも有機金属気相成長 (MOCVD) 法や分子線エピタキシー (MBE) 法などがある。HVPE 法は、 Ga_2O_3 パワー半導体の研究開発で主に使われてきたMBE 法などに比べ、堆積速度が 100 ~ 1000 倍も速いという特徴がある。

「デバイスの耐高電圧化を目指す上では 単結晶薄膜を厚くする必要があり、成膜 速度が早いことは製造コストの面で有利 に働きます。

それだけではありません。 α 型 Ga_2O_3 のエピタキシャル成長では、一般に、 α 型 Ga_2O_3 と同じコランダム構造をもつサファイアを基板結晶に用います。しかし、サファイアと α 型 Ga_2O_3 の格子定数が異なるため、成長した α 型 Ga_2O_3 結晶内に欠陥が入ってしまうという難点があります。欠陥を減らして品質を高めるには、成長する結晶をある程度厚くする必要がある場合が多く、堆積速度の速いHVPE 法は、高品質化の面でも優位性があるのです。

私は NIMS に来る前、長年、企業で

成膜手法を組み合わせ 実用化に最適なプロセスを

一方で、HVPE 法の他にも、 α 型 Ga_2O_3 の薄膜成長技術として「 ξ スト CVD 法」と呼ばれる手法が先行して開発されている。京都大学の藤田静雄教授がこの手法の第一人者だ。 ξ スト CVD 法とは、原料となる水溶液を霧状にして成長炉に投入し、基板上に半導体結晶を堆積する技術である。

「ミスト CVD 法による α 型 Ga_2O_3 の製造では、有毒ガスや可燃性ガスが不要で、かつ真空ポンプを備えた装置が不要なので、安全で低コストです。また、精密な多層薄膜の成長が可能です。しかし、基板にサファイアを用いるため、製造し

た結晶に欠陥が入ってしまうという課題 は同じです。

そこで私は、HVPE 法 とミスト CVD 法の長所を活かしたプロセス技術を提案しました。HVPE 法で高品質な基板を作り、その上にミスト CVD 法でデバイス構造を成長させる、という提案です。そのため、HVPE 法で製造する α 型 Ga_2O_3 の一層の高品質化に取り組んでいる最中です」と大島は語る。

現在は、2017年度に始まったNEDO (新エネルギー・産業技術総合開発機構) プロジェクトとして、藤田教授と、京都大学発ベンチャー企業のFLOSFIA (フロスフィア)、佐賀大学と共同研究を進めているところだ。

「電気機器や自動車のさらなる小型・軽量化、省エネ化を果たし、低炭素社会に少しでも貢献したいと考えています。 Ga_2O_3 の研究開発は α 型、 β 型ともに日が浅く、数年前に始まったばかりですが、1日も早くプロセス技術を確立し、実用化を目指したいですね」と大島は語る。

(文・山田久美)

参考文献

Y. Oshima et al., Appl. Phys. Express 8, 055501 (2015)

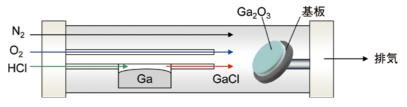


図2 ハライド気相成長法(HVPE)の模式図

GaとHCIとの反応でGaCIを生成し、これと O_2 ガスとを反応させることで Ga_2O_3 が得られる。



図3 HVPE法で成膜したα型Ga₂O₃

サファイア基板を用い、欠陥が少ない約2インチの 単結晶薄膜に成功した。



断面SEM像

Process 3

低温で、高い透明性や加工性を

「高機能セラミックス」の 作製を極める

耐熱性や耐腐食性に優れるセラミックス。通常、1400℃ を超える高温でないと焼結(焼き固め)も塑性加工もでき ないが、それらが1000℃以下の低温で可能になるセラ ミックス作製プロセスの研究を進めているのが金炳男と 吉田英弘だ。



吉田英弘

金 炳男

幾能性材料研究拠点

高温焼結に低い加工性― セラミックス作製の課題

セラミックスは、酸化物や窒化物など の化合物の粉末を高温で焼き固める「焼 結」によって製造される。高硬度で、金 属材料に比べて耐熱性や耐腐食性に優 れることから自動車のエンジン部品や情 報通信機器などあらゆるものに使われて いる。

だが、焼結には1400℃超といった 高温が必要なため、省エネ化やコストの 面で課題となっている。また、塑性加工、 すなわち力を加えて変形させることが困 難なため、複雑な形状をつくり出すこと が難しく、実用範囲が限られる。

「そこで、理論と実験、数値計算によ り焼結メカニズムを解明することで、新 たな特性や機能をもつセラミックスを 1000℃以下の低温で狙い通りに製造で きるプロセス技術を開発しようというの が、我々の研究目標です|と金炳男と 吉田英弘は語る。

透明で硬いセラミックスを低温で。 一石三鳥なプロセス開発

低温で焼結するための方法として、圧 力を加える、電場を加えるという2通り がこれまで検討されてきた。圧力を加え ることで、原料となる化合物粉末の粒子 同士の接触面積が増え、より低温でも焼 結できるようになる。一方、電場を加え ることで、炉全体ではなく原料粉末を直 接加熱できるため、焼結温度の低下につ ながる。

「しかし、焼結時に加える圧力や電場 の大きさ、それにかける時間の組み合わ せは無限にあり、しかも加え方によって、 得られるセラミックスの特性は大きく変 化します」と金は語る。

たとえば、長年にわたり、金と吉田が 取り組んできたものに、酸化アルミニウム (Al₂O₃) や酸化イットリウム (Y₂O₃) な ど酸化物を原料とする透明なセラミック スの開発がある。

「用途の1つに、白色 LED が考えられ

ます。現在、白色を実現するのに欠かせ ない蛍光体は、発光体粉末を樹脂に混 ぜて固めたものが使われています。もし Al₂O₃ や Y₂O₃ に、発光特性を付与する "機能性元素"を混ぜ込んで焼結した透 明なセラミックスができれば、樹脂が不 要となります。セラミックスは樹脂に比べ て硬く熱に強いので、劣化しにくく、製 品の長寿命化や高性能化が期待でき ます と金。

セラミックスを透明にするには、原料 となる化合物の粒子の大きさを 100nm (ナノメートル) 程度まで微細化し、粒子 間の隙間を完全になくす必要がある。し かし、これを1400℃前後の高温で焼結 すると、隣接する微粒子同士が反応して 粒子が成長し、隙間が生じてしまう。一方、 低温であれば、粒子は成長せず、微細な 状態を保ったまま焼結が進むため、高い 透明性と硬度を同時に付与できる。

そこで吉田は、圧力や電場の加え方を 変えながら、微細化した酸化物の粉末を 焼き固める実験を繰り返していった。そし

図1 Y₂O₃粉末に電場と圧力をかけ焼結した透明セラミックス

て 2016 年、Y₂O₃ の粉末に 170MPa (メ ガパスカル)の圧力を加えると、1000℃ 以下の低温で透明度の高いセラミックス を焼結できることを発見した(図1)。透 明度と硬度、そして、省エネ化を実現した、 まさに一石三鳥なプロセスである。

「圧力は 170MPa より上でも下でも透明 度が落ちてしまいます。しかし、その理 由はよくわかっていません。そこで現在 は、数値計算や電子顕微鏡での観察を 通して、粒子径、温度、圧力、電場と、 セラミックスの特性との因果関係を探っ ています。近い将来、さまざまな材料に 適用可能な焼結理論のモデル化を実現し たいと考えています」と金は語る。

電場を加えることで実現! 伸びるセラミックス

さらに吉田はこう語る。

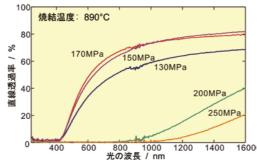
「電場を加えることのメリットは、単に化 合物を直接加熱できることだけでないこ とが分かってきました。そのきっかけと なったのが、2010年に米国で発見され た『フラッシュ焼結』という現象です|

同じ酸化物でも Al₂O₃ よりも電場に強 いY₂O₃の粉末を押し固めたものに、直 接電極を取りつけ、電場を加えていく。 すると、300V/cm以下の低電圧では、 1400℃に達するまでに徐々に粉末同士 の密着度が高まっていくのに対し、加え る電圧が500V/cmを超えると、ある時 点で、たった10秒ほどの間に一気に緻 密化することがわかったのだ。緻密化に 必要な温度は、500V/cmでは1100℃、 750V/cmでは1000℃と、従来に比べ 低温である。

「この発表に衝撃を受け、多くの研究者 がメカニズム解明に乗り出しました。私も その1人です。今では、直接電場をかけ たことにより、原子が材料内部で高速に 移動する『自己拡散促進状態』になった ためだ、という考えが主流です。材料内 部での自己拡散*が約1000倍に加速さ れるのです。

そんな中ふと、自己拡散促進状態のと きに、さらに応力を加えることで、セラミッ クスを容易に変形させられるのではない か、というアイデアが浮かびました|

そこで吉田は、高強度セラミックスで





 Y_2O_3 の粉末に対して約10V/cmの電場をかけた上で、 圧力の条件を変えて焼結を行った。170MPaの圧力を 加えると、1000℃以下の低温で緻密化し、しかも最も 透明度の高いセラミックスを焼結できる。上は焼結し たセラミックスの写真。

あるジルコニア(ZrO₂)の焼結体に、電 場をかけながら変形を試みた。そして 2016年、約800℃という低温、かつ 15MPa 以下の低い応力で、約 2.5 倍の 長さにまで変形させられることを発見した (図2)。

この塑性変形には「粒界すべり」とい う現象が関わっているという(図3)。通 常は1400℃を超えないと起こらない。 しかし前述の、原子の「自己拡散促進状 態 | が粒界すべりを引き起こしているもの と考えられ、吉田は現在、これらの現象 の結びつきについても考察を深めている 最中だ。

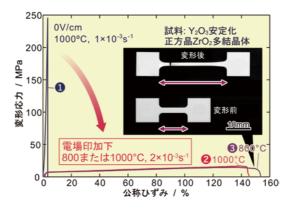
「この手法を使えば、省エネルギーで、 しかも従来の10倍以上の速度で効率よ く塑性加工できることがわかりました。 将来、自動車のエンジン部品の一体成 型が 1000℃以下の金属並みの条件で できるなど、低コスト化が期待できます。 今後も我々は、焼結に関するメカニズム の研究を通してセラミックスの最適な焼 結条件を明らかにしていくと同時に、新 たな特性や機能の発見に尽力していきま す|。金と吉田は決意を新たにする。 (文・山田久美)

*自己拡散…原子は物質中のある位置で絶えず熱振動して いる。そこに高熱を加えることで、原子が元の位置から近隣 の位置に移る物質移動が起こる現象

参考文献

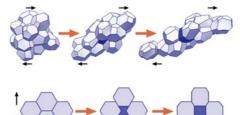
B.-N. Kim et al., Scripta Mater. 57, 607 (2007) H. Yoshida et al., Scripta Mater.146, 173 (2018) H. Yoshida et al., J. Eur. Ceram. Soc., (2018) in

図2 電場を利用したセラミックスの低温・高速加工プロセス



電場をかけずに、1000°Cで応力をかけると、すぐ に破断してしまう(●)。しかし電場を加えること で低温かつ低い応力で徐々に変形が起こるよう になり(2)、800℃のとき伸び値は最大150% に達した(3)。

図3 セラミックスの塑性変形で起こる「粒界すべり」



多結晶において、微細な粒子同士が結合状態は保持しながら、 相対位置を変えて変形する。

上: F. Wakai et al., Acta Mater., 50 (2002) 1177. 下: K. Hiraga, J. Ceram .Soc. Japan, 115 (2007) 395.

物性のメカニズが解明

Vol.2 ブレイクスルーを創造せよ! 電気を流す有機物

金属に匹敵する電気伝導度の 「プロトン欠陥有機伝導体」を創製

新材料探索の指針を得るには、基礎となる物性のメカニズム解 明が欠かせない。そこで、材料の種となり得る注目の基礎研究 を前号に続いてご紹介。今回は、エレクトロニクス分野への応 用が期待される有機伝導体の新たなメカニズムに迫る。



Yuka Kobayashi 機能性材料研究拠点 分子機能化学グルーフ 主幹研究員

電気を通す有機物が 求められている

折り曲げることができるディスプレ イ、肌に貼ったり服に組み込んで着たり できるウェアラブルデバイス。これらを 可能にするとして注目されているのが、 電気を流す有機物「有機伝導体」だ。

従来の電子材料であるシリコンや金 属といった無機物と違い、有機物は軽 く、加工がしやすい。有機伝導体を使 えば、たとえばインクのように使って薄 く柔軟なシートにプリントすることも可 能になる。

しかし、有機物は本来、電気を流さ ない。その常識を覆したのが、1950 年代に報告された「電荷移動錯体」だ。 その後、白川英樹博士が「伝導性高分 子」をつくり出し、2000年にノーベル 賞を受賞した。NIMS の小林由佳が目 指すのは、それらを凌ぐ「第三の有機 伝導体」。一体どのような物質なのだろ うか。

有機伝導体が抱えるジレンマ

伝導性高分子は、ATMなどの透明 タッチパネルや、電池の電極などに使 えるものと期待されているが、現在のと

ころ、実用化は一部にとどまっている。 小林はその原因を、「伝導性高分子は 安定性や耐久性に課題があるため」と 指摘する。

そもそも電気が流れるためには、電 荷を運ぶキャリアが発生して移動する 必要がある。キャリアには、マイナス の電荷を帯びた電子、プラスの電荷を 帯びたプロトン、電子が抜けた穴であ るホール(正孔)などがある。しかし、 有機物は本来、分子内に電子が安定に 閉じ込められているためキャリアが存 在しない。伝導性高分子では、有機分 子に性質の異なる別の分子を添加する ことでキャリアを注入しているのだ。

「別の分子を添加することで、材料と して使っているうちに分子同士の結合 が離れたり、分子構造が壊れやすくなっ てしまいます。本来はそうしたことが起 こりづらい安定な分子がいいですよね。 でも別の分子を添加しないと電流は流 れません。そこで私は、2つの相反す る要求を満たした有機伝導体をつくれ たら面白いな、と思ったのです」

量子まで戻って設計した 「第三の有機伝導体|

小林は早速、別の分子を添加しな

い純有機伝導体の分子設計に取り掛 かった。「私の元々の専門は量子化学 です。どの有機分子を使い、どのよう にしてキャリアを発生させるか、原子 軌道まで立ち戻って設計しました。い わば分子のデザイナーですね」。

小林は、テトラチアフルバレン (TTF) という有機分子に注目した。「TTFに は硫黄原子が入っています。硫黄原子 は 3p 軌道という電子の広がりが大き い軌道まで使っている。できるだけ分 子軌道を広くはりめぐらせた方が、電 流が流れやすいと考えたのです」。

しかし、結果が思うようについてこ ない。大学院生と2人でひたすら試行 錯誤を繰り返すも、何の成果も出ない 状況が続く。小林は「それでも、とて も強い電荷と、電子の動きやすいπ共 役系分子を整然と配列させることがで きれば、実現できると信じていました」 と振り返る。

そして研究着手から数年がたった 2009年、TTF にカルボン酸とアンモ ニアを結合させた分子を設計(図1)。 その粉末結晶を測定すると、伝導性が 見られたのだ。

なぜ純有機物が伝導体となったのだ ろうか。TTF にカルボン酸とアンモニ ウムを混ぜ合わせると、分子同士が水

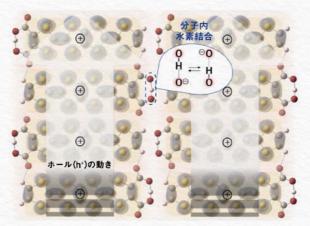
TTF

五角形の構造2つがテトラチアフルバレン。そこにカルボン酸(COOH)とアンモニア(NH₃)を結合させた分子を設計した。

TED

TEDはTTF分子を2個結合させたもので、 金属の電気伝導度に匹敵する530 S/cm を達成した。

図2 純有機伝導体TEDの分子配列イメージと プロトン(H⁺)欠陥に起因するプロトンとホール(h⁺)の動き



TED分子上をホールが流れる様子のイメージ図。上記のような分子配列を取るならば、TED分子上には正電荷が非局在化するため均一な電場を作ることが可能で、小さな電場を加えるだけでホールが流れる事実と一致する。プロトン欠陥は水素結合内に閉じ込められており、身軽なホールのみが分子間を流れる仕組み。

素結合によるネットワークを形成する。 詳しく調べると、ネットワーク形成の際に一部の水素イオン(プロトン)が抜けていることが分かった。「プラスの電荷を帯びたプロトンが抜けたことで、それを補うようにラジカルカチオン(電子)が発生し、電子が抜けた穴、ホールが移動して電流が流れたのです」と小林は解説する。この画期的な有機伝導体は「プロトン欠陥有機伝導体」と呼ばれている。電荷移動錯体、伝導性高分子に次ぐ、第三の有機伝導体である。

金属に匹敵する 電気伝導度を実現

2009 年につくった有機伝導体の電気伝導度は、室温で 10^{-4} S/cm であった。 S (ジーメンス) は Ω (オーム) の逆数で、電流の流れやすさを表している。確かに伝導性はあるが、とても低い値だ。そこで、電気伝導度が高くなるように分子設計を行った。そして、2016 年には金属の電気伝導度に匹敵する 530 S/cm を達成。

なぜ、6桁も電気伝導度を向上できたのだろうか。「分子設計のなせる技」と小林。TTF分子を2個つなぎ、カルボン酸2個を結合させた拡張型

TTF ジカルボン酸 (TED) という分子を設計したのだ (図1)。それにより広い空間を分子軌道で埋め尽くすことができ、電気が流れやすくなる。すると電気伝導度が5桁向上。さらに、水素結合ネットワークを分子内で閉じる設計にしたことで、さらに電気伝導度が大幅に上がった。それまでホールは重い陽子を引きずりながら移動していたのだが、分子内水素結合でプロトンを閉じ込めたことで陽子がホールに追随できなくなり、足かせが外れて身軽に移動できるようになったためだ (図2)。

これまでも純有機物である単分子の ラジカル伝導体を用いることで同程度 の電気伝導度を達成したという報告は あるが、いずれも1ギガパスカル以上 の超高圧条件下においてだ。TED は 常圧で金属同等の電気伝導度を持つ 画期的な有機物である。「実は、伝導 度をもう1桁上げられる可能性があり ます。今、研究を進めているところです」

純有機物のため、安定性・耐久性が高いだけでなく、合成の簡便さでもTEDは優れている。TTFとカルボン酸を溶媒に混ぜるだけでいい。そして合成したTEDは有機溶媒に溶けるため、インクのようにプリント可能だ。

伝導性以外の物性にも注目

小林は、2017年6月からNIMSの在外派遣制度を利用してイギリス・オックスフォード大学で研究を進めている。「金属には伝導性以外にもさまざまな物性がありますよね。私が開発した材料にも熱や磁場などの外場に敏感に応答する興味深い物性が見つかっていて、応用につなげるために、デバイス開発が得意な研究者と共同研究を行っています。どういう応用かは、まだ秘密です。新しい手法による有機伝導体だからこそ、その応用は大きく広がっていく。発表を楽しみにしていてください」

(文・鈴木志乃/フォトンクリエイト)



純有機伝導体の溶液

the research column |研|究|コ|ラ|ム|

プロセスを支える評価技術

二次イオン質量分析装置 (SIMS)

よりよい材料・プロセス開発のためには、作製した材料中の欠陥や不純物を評価する技術が欠かせない。今回は金属からセラミックス、半導体など幅広く分析できる、二次イオン質量分析装置 (SIMS) を用いた評価の現場を紹介しよう。



坂口 勲Isao Sakaguchi
機能性材料研究拠点
セラミックス表面・界面グループ
グループリーダー

不純物が材料開発の鍵を握る

材料開発において、欠陥や不純物は材料の特性を決める重要な要素だ。性能を下げる原因にもなれば、逆に、濃度を制御することで材料に機能を持たせる機構にもなる。いずれの場合でも欠かせないのが、作製した材料中の欠陥や不純物を評価する技術だ。評価結果に応じて原料やプロセスに変更を加えることで、より良い材料の作製が可能になる。

そこで坂口勲が使う分析装置の一つが「SIMS」だ。固体試料の表面にイオン (一次イオン)を照射すると、試料表面の原子が叩き出され、二次イオンが生成する。その二次イオンを質量ごとに分離し、個数を計測する(図1)。「SIMS は試料に含まれているあらゆる元素を検出できます。しかもその検出能力は ppm オーダー、つまり 100 万個の原子の中に 1 個しかない不純物の原子を捉えることができるのです」

SIMS の分析対象は金属からセラミックス、半導体、さらには生物試料までと幅広い。その中で坂口が現在ターゲットとしている材料がセラミックスだという。

酸素欠陥を調べる

酸化亜鉛 (ZnO) や酸化スズ (SnO_2) などのセラミックス半導体は、ガスに さらされると電気抵抗が変化するため、ガスセンサの感ガス材料として、注目

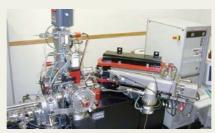


図1 坂口が使用している 超高空間分解能二次イオン質量分析器NanoSIMS 50。50nm以下の空間分解能かつ高感度で二次イオン像の観察が可能。



されている。「ガスに対するセラミックスの感度や選択性は、欠陥や不純物の種類や濃度で大きく変わります。特に、結晶格子中で本来酸素原子があるべき位置から酸素が欠けてしまった"酸素欠陥"が材料の特性に密接に関わってきます。SIMSによる同位体分析を使うと、酸素欠陥の状態や濃度も調べることができます」と坂口。

同位体とは、中性子の数の違いに よって質量数が異なる元素をいう。酸 素には質量数 $16(^{16}O)$ と $17(^{17}O)$ と $18(^{18}O)$ の同位体がある。

まず、分析したいセラミックスを、天然にはそれほど存在しない 18 O_2 のガスで満たした炉に入れ熱処理をする。すると、 16 Oと交換しながら 18 Oがセラミックスに入り込んでいく。次に SIMSで分析すると、どれだけの 18 Oが、どういう経路と速度で入っていったかが

分かる。そこから、酸素欠陥のおおよ その濃度と場所が導きだせるのだ。

「SIMSで得られた情報を元に、合成時の温度や圧力といったプロセスを改良することで、感ガス材料として最適な濃度の酸素欠陥を持つセラミックスの作製に成功しています」と坂口。

酸化物の薄膜化を可能に

特性の向上以外にも、センサの小型 化に向けたセラミックスの薄膜化とい う課題がある。薄膜をつくるには、ま ず原料を緻密に焼き固めた焼結体を用 意。それにアルゴンガスを衝突させて 焼結体の成分をたたき出し、基板上に 堆積させる必要がある。しかし、原料 の感ガス酸化物の中には緻密化が難し いものがある。そんな中、微量添加物 によって感ガス酸化物の焼結体を緻密 化できることが分かってきた。

そこで坂口は、添加物の量を変えた焼結体を複数用意。内部の添加物の濃度分布と酸素欠陥をSIMSで観察した上で、薄膜化し、センサ特性を測定した。その結果、焼結体の緻密化とセンサ特性に効果的な添加量の決定に結びついたのだった。

ここに紹介したのは、SIMS による評価例のほんの一部である。他にも三次元分布評価など、多様な情報を得ることができる。SIMS は、原料やプロセスを最適化するのになくてはならない装置なのだ。

(文・鈴木志乃/フォトンクリエイト)



人工知能(AI)と分かりあう日

文・えとりあきお イラスト・岡田丈(vision track)

いまAIの開発が目まぐるしく進んでいます。今後、私たちの職場にもAIが進出してくることは疑う余地がありません。 人間が行ってきた仕事が、少しずつAIの仕事に置きかわっていくことに、危機感を抱いている方もいるかもしれません。

そのような中、東京大学の松尾豊さんが興味深いことを述べています。AIと共存する社会では、女性の方が有利だというのです。男性が得意だとされる論理や計算を活かした仕事はAIの得意分野ですから、いずれAIに置きかえられます。一方で、女性は他者に共感することが得意だとされ、AIにはまだそれが難しい。だから、女性の活躍の場はそう簡単に奪われない、というのです。

社会には、他者への共感が必要な場面がたくさんあります。相手が何を求めているか察することが大事な接客、看護などの現場で活躍するのは、たしかに、その多くが女性です。

しかし、男女でそうした明確な特質の違いは本当にあるのだろうか。あるとしたら、なぜなのだろう――。そんな疑問を抱いていたときに、AIの開発者で、脳科学にあかるい黒川伊保子さんに話を聞く機会がありました。彼女によると、実際に男性と女性の脳には構造に違いがあり、ゆえにまったく機能が違うのだそうです。それはAI開発の面からみても、一緒の処理系にのせることは難しいほどの大



きな差だといいます。

では、脳の構造はどう違うというので しょう。黒川さんによれば、その秘密は 脳梁の太さにあるといいます。

脳梁というのは、脳の中央にある右脳と左脳を結ぶ神経線維の束です。これが 双方の連携の程度に作用していて、女性 の方が太いので左右の脳の連携がよいの だと黒川さんは説明しています。

それぞれの脳の役割は、右脳が"感じる領域"、左脳は"顕在意識と結びついてことばを紡ぐ領域"です。そのため、双方のやりとりが盛んな女性の方が、察することや状況の変化に応じて臨機応変に動くことが得意だ、ということです。

一方、女性と比べて右脳と左脳の連携が弱い男性の脳は、感覚器官から入ってきた情報をまばらな点でとらえる特性があるため、空間認識やゴールからさかのぼる思考が得意です。そのため、起こった問題を理論的に解決しようとする傾向があり、共感する力は女性よりも低いのだそうです。

そう考えると、松尾さんが述べた「女性 が有利」というのもうなずけます。

いま、世界中の研究者が、コミュニケーションが自在にできるロボットを開発しようと、しのぎを削っています。しかしその壁は厚く、そうした能力を実現するのはまだまだ時間がかかりそうです。

脳の構造と機能の関係については諸説ありますが、もしも将来、さらに脳科学が発展し、AIが「他者への共感」という特質を手に入れたとしたら、私たちの生活や価値観に大転換がおこることでしょう。AIは悩みをうちあける友となるでしょうし、仕事におけるライバルともなり得ます。AIに対する愛着が増すことで、ついには人生のパートナーにロボットを選ぶ人さえ出てくるかもしれません。その未来には、不安と期待が入りまじります。

果たしてそんなAIは実現するのでしょうか。そして、それが本当に豊かな生活をもたらすのでしょうか。AIの進歩はさまざまな問いを私たちに投げかけています。

えとりあきお: 1934年生まれ。科学ジャーナリスト。東京大学教養学部卒業後、日本教育テレビ(現テレビ朝日)、テレビ東京でプロデューサー・ディレクターとして主に科学番組の制作に携わったのち、『日経サイエンス』編集長に。日経サイエンス取締役、三田出版株式会社専務取締役、東京大学先端科学技術研究センター客員教授、日本科学技術振興財団理事等を歴任。



NIMSブース 成果展示	カーボンでできた青色発光フレキシブル蛍光体
● モイスチャーセンサ:湿潤を計り分け	● GaNトランジスタに原子レベルで平坦な結晶層を新発見
●カーボンナノチューブを用いた RFIDホルムアルデヒドセンサ	● X線元素動画で見る化学反応
●MSS嗅覚センサと機械学習を融合した ニオイ指標の定量推定	● 長期安定ペロブスカイト太陽電池
●塗って描く! プリンタブル電子回路	● リチウム空気二次電池の研究・開発
●二体分布関数を用いたナノ材料の先端構造解析	高感度磁気センサによる構造部材の非破壊検査技術
●窒化チタンナノ構造を用いた高効率光熱変換	●レーザ積層造形Ti合金の微視組織と力学特性
●磁気でイオンを輸送する新原理のトランジスタ	●機械学習により熱流を制御するナノ構造物質の最適設計

2018

2/14(水)~2/16(金)

東京ビッグサイト東4・5・6ホール&会議棟

NIMSブース:東5ホール ブース番号5S-16

超スマート社会(Society 5.0)を見据えて実用化を狙う高機能センサ材料を中心に、 産業の基幹となる構造材料から先端計測技術まで、デモを交えて20点以上展示。 担当研究者によるミニ講演も多数実施するなど、今年も充実の内容で出展します。 皆様のお越しをお待ちしています。

http://www.nanotechexpo.jp/

■ WEBから事前登録いただくと、入場料(3,000円)が無料になります。



NIMS NOW vol.18 No.1 通巻168号 平成30年2月発行

国立研究開発法人物質•材料研究機構



