

NIMS NOW

2014

No. 1

January-
February



微粒子を
デザインする。

新材料創出を可能にする粒子プロセスの開発と応用

新年明けまして おめでとうございます

私がまだアメリカにいた頃、30年以上も前です。そのときの私の先生が言いました。

「日本人はディスカッションが苦手なんじゃないか。研究に限らず、クリエイティビティにはディスカッション、インタラクションが一番大事なんだ。アインシュタインは、話す相手がいないときには自分相手に議論をしていたんだ」と。私自身の研究生活を振り返ってみてもそうでした。常にディスカッションができるよき相手が近くにいたように思います。

私は NIMS の理事長として、いわばイノベーションに必要な、インタラクションする環境をつくろうとしています。では、それはどうすれば起こるのか。二つの必要条件があります。人と場所です。

まず、人です。もちろん、誰もがアインシュタインのように一人で議論がうまくできるわけではありません。近くによい相談者がいること。世界のレベルで議論できる研究者が近くにいることが重要です。

NIMS 本体だけでなく、世界を強く意識した MANA にもそうした先端領域の研究者が集まっています。そうした場にいることは、人材の育成にも資すること大です。日本ではまだまだ少ない女性の研究者も、さらに多く採用していくつもりです。優秀なエンジニアも必要です。研究は人が人とするものです。

もうひとつは場所です。構造材料の研究者を集結させ、専門の研究をおこなう構造材料総合研究棟の建設が始まりました。そこでも、2年前に竣工した Nano-GREEN/WPI-MANA 棟とおなじように、人と人が顔を合わせる設計を目指しました。理論計算のスタッフを集結させる目的で利用が始まる並木地区・理論研究棟も、より活発なディスカッションが行われる場となるでしょう。

このように、さまざまな人の頭脳を NIMS という場に一堂に集めることで、イノベーションを進めようとしています。

さらに、NIMS では外部とのインタラクションを求めて、研究連携を進めています。大型企業連携だけでも2013年には3件のセンターが発足し、国立台湾大学には3番目の国際連携研究センターができました。国内外の学術・公的研究機関とも、フランスレンヌ第一大学や日本の土木研究所など、協定を多く結んでいます。

はやいもので、第三期中期計画も今年で4年目に入ります。今期プロジェクトの、仕上げの時期に来たといついでいいでしょう。今年も NIMS を、どうぞよろしく願いいたします。



独立行政法人 物質・材料研究機構 理事長
潮田資勝

A handwritten signature in black ink that reads "S. Ushioda".

微粒子をデザインする。

新材料創出を可能にする粒子プロセスの開発と応用

微粒子の集合体として、ひとつの材料ができあがる、ちょっと面白い物質がある。

微粒子のひとつ粒には、いくつかの元素が入っている。
微粒子同士の集まりは、融けてひとつの塊となる金属や、
柔らかな高分子材料とは異なる結合、性質をもっている。

この材料は、金属よりも超高温に耐えたり、光伝達の距離が長かったり、
腐食に強かったりする。代表的なものとして、セラミックスがよく知られている。

こうした微粒子の集合体である材料に関して、
今までの研究では「集合している個々の粒子」に目がいきがちだった。
すなわち、何を集合させるのか、を問題としていた。

そこから一歩踏み出してみよう。

集合している微粒子の並びや構造をコントロールすると、
性質はどのように変わるのだろうか？
さらに、微粒子ひとつ粒を構成する元素に、もういちど、着目してみよう。

今回の特集にある「微粒子プロセス」とは、このように、微粒子の並びや構造、
微粒子ひとつ粒の中の元素の配合を、「デザイン」することにより、
新しい機能や性質を見出そうとしていることだ。

微粒子のデザインが、ちょっと面白い材料を、もっと面白い材料にしていく。



新材料創出を可能にする微粒子プロセスの開発と応用

先端的共同技術部門
先端材料プロセスユニット
ユニット長

目 義雄

微粒子プロセス研究を推進させる 5つのサブテーマ

私たちは、微粒子プロセスの高度化を通して、ナノメートルオーダーからマイクロメートルオーダーまでの高次構造¹⁾制御をおこない、ユビキタス元素²⁾を利用した地球環境、エネルギー問題の解決に寄与する環境調和型多機能無機材料(特に、光デバイス、燃料電池、二次電池材料など)の創製を目指しています。

微粒子プロセスは、微粒子の合成、粒子表面処理、成形、および焼結の過程を含みます。これらの要素技術を統合し、(1)ナノ粒子、ナノチューブ、メソ細孔を利用したプロセスの高度化、それによるナノ構造物質の創製と機能化、(2)強磁場、電磁場、超高压、などの外場の作用を利用した高次構造制御無機材料創製のためのプロセスの高度化、(3)微構造と種々の機能特性の相関の解明、および計算科学手法に基づく結晶構造と機能発現との相関の解明、のそれぞれを図ると同時に相互フィードバックします。

以上を総合的に推進するために、5つのサブテーマを設定しました。図1は、研究要素間の連携と目標の模式図です。それぞれのサブテーマのタイトル、担当者とその所属は、以下のようになります。

ナノ粒子およびメソ細孔³⁾の合成とその機能化
(武田良彦：量子ビームユニット・イオンビームグループ)

ノベルナノカーボンの開発と機能化
(宮澤薫一：先端材料プロセスユニット・フラーレン工学グループ)

高圧力技術の高度化と物質・材料科学への応用
(谷口 尚：先端材料プロセスユニット・超高压グループ)

高次構造セラミックスの創製
(目 義雄：先端材料プロセスユニット・セラミック材料グループ)

機能探索と多機能材料創製
(広崎尚登：サイアロンユニット・サイアロングループ)

サブテーマ1： ナノ粒子およびメソ細孔の合成と その機能化

サブテーマ1では、様々な手法によるナノ粒子の創製とその配列・集積化、あるいは細孔のサイズがそろった規則細孔の作製とその利用を図っています。本特集で取り上げたSiやGeナノ粒子発光体の研究はその一例ですが、磁性ナノ粒子材料を利用したがん細胞の温熱療法の最適設計の指針の提示、高速重イオン照射によるシリカ中への金属ナノ粒子形成と光学特性の評価などの研究もおこなっています。

サブテーマ2： ノベルナノカーボンの開発と機能化

サブテーマ2では、特に環境に優しいノベルナノカーボンの開発と機能化を取り上げています。特に、NIMSで開発されたフラーレンナノファイバーなどの形態・形状制御されたフラーレン化

ナノ粒子プロセスの高度利用による多機能性無機材料の創製



環境・エネルギーに寄与するプロセス及び物質・材料の開発

図1 研究要素間の連携と目標の模式図

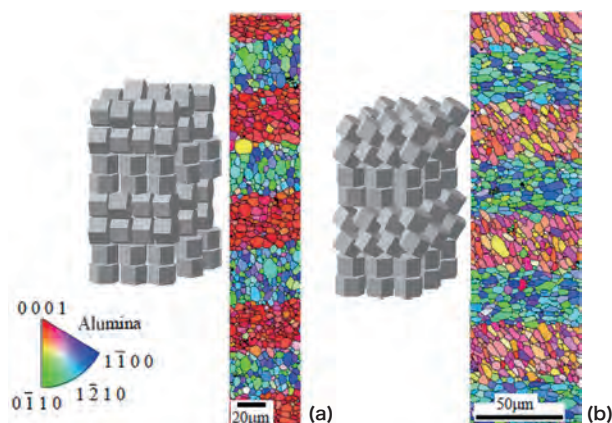


図2 電場と強磁場印加方向の角度を変えて交互に堆積させることにより作製した配向積層アルミナの微細な模式図と解析した組織構造。(a)は角度を0°と90°に変えた配向積層体、(b)は角度を0°と45°に変えた配向積層体

合物は、本特集で取り上げた超伝導の研究のほか、太陽電池デバイスの研究などの展開を図っています。カーボン系材料には、カーボンナノチューブやフラーレンを利用したスーパーキャパシタの研究も以前、本誌で取り上げました。

サブテーマ3： 高圧力技術の高度化と物質・材料科学への応用

サブテーマ3では、外場のうちNIMSが長年培ってきた超高压技術の高度化とその物質・材料プロセスへの適用を推進しています。本特集では、高圧合成に複分解反応を用いることで窒化タングステン結晶(δ -WN, h -W₃N₄)などの新規な遷移金属窒化物単相合成、高純度hBN単結晶作製によるグラフェンデバイス用基板材料への展開を紹介しています。

サブテーマ4： 高次構造セラミックスの創製

サブテーマ4では、様々な外場を利用した高次構造セラミックス創製のためのプロセスの高度化を推進しています。本特集では、新規な酸化物イオン導電体としてアパタイト型酸化物を取り挙げ、焼結しやすい粒子の新規作製法、高伝導化のための配向化、さらに状態図の解明に触れています。

このように微粒子の合成から緻密な焼結体までの例として、透光性セラミックスの作製があります。通常の焼結体では空孔が残留しますが、それは光の反射の原因になりますので、できるだけ空孔の無い高密度の焼結体を作製する必要があります。そのためには、凝集のない微粒子の調整が極めて重要です。

また、パルス的に大電流を印加し、加圧焼結するような新規な焼結手法も有効です。例えば、透光性アルミナは通常1800°C以上の高温で作製されていますが、新規な焼結手法を利用すると80MPaの加圧では1150°C、500MPaの加圧では950°Cの低温で作製できました。低温、短時間のため粒径も小さく、高強度の透光性セ

ラミックスの創製に繋がりました。

このように新規な焼結手法は様々なメリットがありますが、その焼結機構は不明な点が多く残されており、その解明は今後の新焼結法の進展には欠かせません。さらに、微粒子を溶媒に分散させたサスペンションを成形・固化する際に強磁場を印加することによる粒子の回転・変位を利用した配向体の作製、電場と強磁場を重畳印加することによる積層配向体の作製(図2)など、外界から電場、強磁場などを印加することで、高度な微構造制御につながります。

サブテーマ5： 機能探索と多機能材料創製

サブテーマ5では、特に未踏分野が多く残されている非酸化物系セラミックスを対象に、プロセスの高度化と構造、機能発現との関係を追及し、新しい多機能セラミックスの創製を目指します。本特集では、微粒子単結晶を用いた結晶構造解析と光学特性評価手法を確立することによる効率的な探索法を紹介しています。

以上のサブテーマを連携させた取り組みによる多機能無機材料開発と波及効果についてまとめたものが図3になります。本特集を機に、さらに多くの連携、共同研究に繋がることを期待します。

本プロジェクトの研究内容の詳細は、次の特集で紹介されている。
[1] NIMSプロジェクト新材料創出を可能にする粒子プロセスの開発と応用、マテリアルインテグレーション、25、No.10 & 11 (2012)。

[2] Special issue on particle processing technology, Science and Technology of Advanced Materials, No.5, 6 (2013) and No.1 (2014)。

- 1) 高次構造：原料となる材料の1次構造をベースに組み上げて作られる2次構造、さらにこれをベースに3次、4次というように組み上げられた階層的な構造を指します。
- 2) ユビキタス元素：ユビキタスはどこにでも存在するという意味で、ユビキタス元素は稀少元素に対して、どこでも入手が容易な元素という意味です。
- 3) メソ細孔：ナノからマイクロの中間的なサイズ領域をメソと呼び、その領域のサイズを有する細孔をメソ細孔と呼びます。

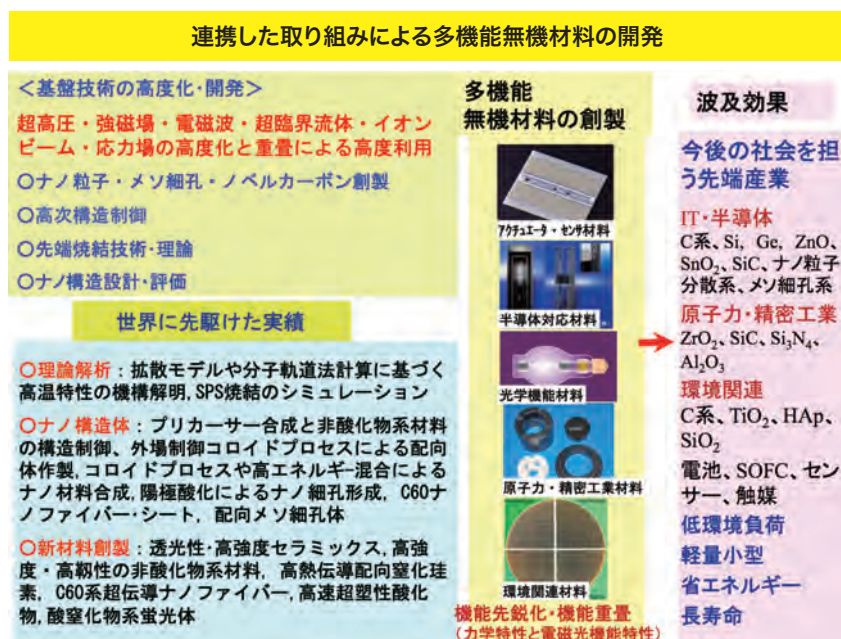


図3 連携した取り組みによる多機能無機材料開発と波及効果

Profile

さっか よしお 工学博士。1983年金属材料技術研究所(現NIMS)入所、2006年ナノセラミックスセンターセンター長、2011年より現職。筑波大学教授(兼任)。



環境・循環型社会に調和するナノ粒子発光体

国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 (MANA)
MANA 独立研究者
白幡直人

国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 (MANA)
NIMS ポスドク研究員
Batu Ghosh

先端的共通技術部門 先端材料プロセスユニット
ユニット長
目 義雄

ナノメートルサイズにすると発光する物質

電磁波とは、電気と磁気の性質をもった波のことです。図1に示すように電磁波にはさまざまな種類があり、波長で区別することができます。波長にして1nmから1mmの波長を有する電磁波を『光』といい、光を放射する物体を『光源』といいます。人間の目に感じる電磁波は『可視光』と呼ばれ、光のなかでも380-780nmのごくわずかな波長範囲に限られますが、太陽が放射する電磁波のうちで地表に到達する電磁波の大半を占める可視光線と物質との相互作用を巧みに利用して、私たちは豊かな社会生活を享受しています。

その相互作用の一つに『発光』があります。例えば、美しい花火の色は炎色反応を利用していますし、フィラメント球に代わり室内灯としてシェアを伸ばすLED光源の多くは光励起や電界印加によって得られるルミネッセンスという現象を利用しています。また医療の基礎研究において発光体を利用した生体イメージングは特定の生体間相互作用を可視化するという重要な役割を

担います。

一般的に物質が決まると発光波長は一義的に決まってしまうので、私たちは用途や場面に応じて光源を使いわけています。ところが、周期表の第14属に属するシリコンやゲルマニウムを粒子形状に加工し、ナノメートルスケールにサイズを縮小すると、近紫外-可視-近赤外の広い波長域から所望の発光を自由に取り出せることがわかりました。

循環資源である物質を有効に使う

代表的なフォトルミネッセンス像を図1に示します。それぞれのナノ粒子の構造を変換することで制御可能な発光波長域は次の通りです。
シリコン(Si) : 300-1000 nm^{1,2)}
ゲルマニウム(Ge) : 350-1280 nm³⁻⁵⁾

1 μmに迫る発光波長を、同一粒子の構造変換のみで連続的に制御できる物質はSiおよびGeの他にありません。さらに、これらの物質は単一元素で構成されているので精密な組成制御が必要ありません。また、発光機能だけでなく、

元素に由来する性質も特徴的です。例えば、SiやGeは有機物の主要構成物質である炭素、窒素、酸素と共有結合により結ばれ様々な種類の誘導体となり得ます²⁾。それゆえ、水溶性や油性などコロイド分散性を付与することができます。また、導電性高分子と接合するように、或いは、特定の細胞と高い親和性を有するように分子設計することも可能です²⁾。レーザー素子などへのデバイス応用の成功例は未だ数少ないですが、最近の発光効率を含む機能向上など研究の進展が著しい興味深い物質です。

バルク結晶では生体毒性を示していなくてもナノスケールにサイズを縮小することで生体毒性が現れる物質は存在します。ところが、これまでの研究においてSiやGeのナノ粒子は生体毒性を示さないことが知られる希少な物質です¹⁾。さらにクラーク数^{*}の高いSiは資源の枯渇を心配することなく産業応用できる特徴を持っています。Siに代表されるような豊富な資源量を誇る物質に秘められた機能を巧みな人為的操作により創発させ、材料応用につなげることで、環境に優しい社会構築に貢献したいと考えています。

^{*}クラーク数：地球上の地表付近に存在する元素の割合について火成岩の化学分析結果に基づいて推定した結果を質量パーセントで表したものです。

- 1) B. Ghosh, N. Shirahata, Sci. Technol. Adv. Mater. (Review) 15 (2014) 014207
- 2) N. Shirahata, Phys. Chem. Chem. Phys. (Perspective) 13 (2011) 7284.
- 3) B. Ghosh, Y. Sakka, N. Shirahata, J. Mater. Chem. A 1 (2013) 3747.
- 4) N. Shirahata, D. Hirakawa, Y. Masuda, Y. Sakka, Langmuir 29 (2013) 7401.
- 5) B. Ghosh, M. Ogawara, Y. Sakka, N. Shirahata, J. Nanosci. Nanotech. 14 (2014) 2204.

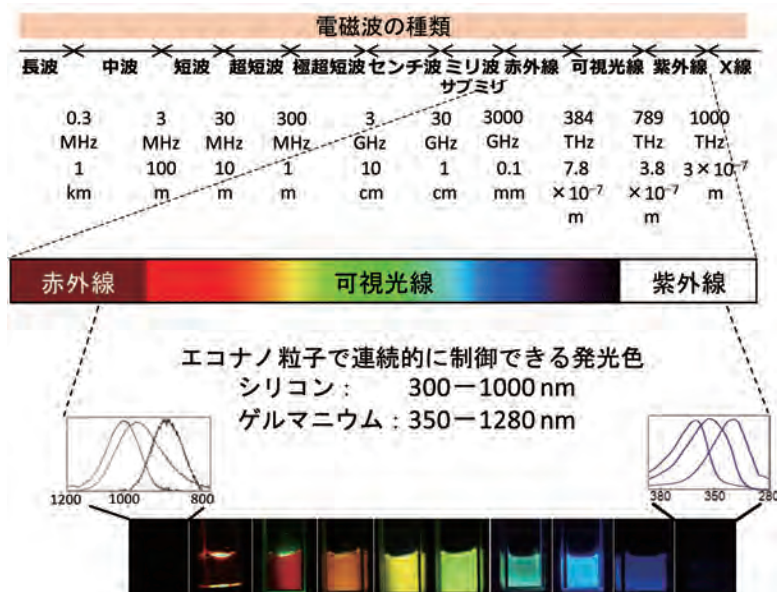


図1 電磁波と光の相関およびエコナノ粒子で連続的に制御することが可能となった発光色 (写真はフォトルミネッセンス像)

Profile

しらはた なおと 博士(工学)。日本学術振興会特別研究員などを経て、2006年物質・材料研究機構入所、2011年より現職。2009年よりJSTさきがけ研究者(兼任)。 / ばとう ごっしゅ 博士(理学)。インド・コルカタ大学大学院博士課程(実験物理)修了。2011年11月より現職。 / さっか よしお プロフィールはP.5を参照。

フラーレンナノウィスカー超伝導体

先端的共通技術部門
先端材料プロセスユニット
フラーレン工学グループ グループリーダー
宮澤薫一

先端的共通技術部門
先端材料プロセスユニット
フラーレン工学グループ
若原孝次

環境・エネルギー材料部門
超伝導線材ユニット
ナノフロンティア材料グループ
竹屋浩幸

環境・エネルギー材料部門
超伝導線材ユニット
ナノフロンティア材料グループ グループリーダー
高野義彦

C₆₀ フラーレンの超伝導

カーボン60(C₆₀)は、60個の炭素原子からなるサッカーボール形の分子であり、フラーレンと呼ばれる中空のかご状分子のひとつです(図1)。C₆₀分子どうしは、弱いファン・デル・ワールス力によって凝集結晶化し、面心立方格子を形成しますが、C₆₀分子間には、八面体空隙や四面体空隙という大きな隙間が存在しています。1991年にHebardらは、これらの空隙にカリウム(K)を200°Cで36時間加熱し拡散侵入させることにより、K₃C₆₀組成の粉末が、転移温度(T_c)18Kの超伝導体となることを示しました¹⁾。しかし、超伝導状態となったのは粉末体積の1%に過ぎませんでした。

C₆₀ フラーレンナノウィスカーの超伝導化

フラーレンナノウィスカー(FNW)とは、フラーレン分子が凝集して作る細い針状結晶で、C₆₀(フラーレン)ナノウィスカー(図1)、C₇₀(フラーレン)ナノウィスカーなど、多数種類が合成されています²⁾。特に、中空のFNWをフラーレンナノチューブと呼んでいます。FNWは、フラーレンの良溶媒※飽和溶液に、それと混和する貧溶媒を重層し拡散混合させることによって合成するこ

とができます。C₆₀ナノウィスカー(C₆₀NW)は、例えばC₆₀飽和トルエン溶液とイソプロピルアルコールの組合せによって合成することができ、乾燥により内部の溶媒を除去すると、面心立方晶のC₆₀NWが得られます。

そこで、C₆₀NWにもKを添加することによって超伝導体とすることができるはずでした。実際に私たちは、C₆₀NW(平均長さ4.4μm、平均直径540nm)の粉末を石英管にKとともに真空封入して、200°Cでたった24時間加熱することにより、約80%以上もの部分がT_c17Kの超伝導状態となることを発見しました³⁾。しかも、50kOeの高磁場まで300,000A/cm²以上もの高い超伝導臨界電流密度が維持されることがわかりました(図2)。

超伝導化に成功したC₆₀NWは、ナノサイズの細孔を多数含む多孔質体となっています(図3)。この多孔質構造がKの拡散を助けてC₆₀NW全体にKがドーピングされることによって高い超伝導体積分率が得られたのではないかと考察しています。

C₆₀NW 超伝導体の応用展望

C₆₀NW超伝導体は、リニア形状のフラーレンが超伝導になった世界初の成果です。C₆₀NW超伝導体は、液体窒素(沸点77K)を寒剤とし

て利用できるBi-Sr-Ca-Cu-Oなどの銅酸化物高温超伝導体とは異なって、液体ヘリウム(沸点4.2K)で冷却する必要がありますが、密度は約2g/cm³しかありません。これは、同様に液体ヘリウムを必要とし、最も多く実用されているニオブチタン合金超伝導体の約1/3の軽さです。しかも、C₆₀NW超伝導体は、炭素とアルカリ金属というありふれた元素からできているため、資源的にも有利であり、かつ、C₆₀は回収再利用することもできる循環材料です。

C₆₀NWは軟らかいため、しなやかに変形可能な軽い超伝導線材が作製できると考えられます。将来、C₆₀NWを用いた軽い超伝導モーター、軽い超伝導発電機、軽い超伝導磁気シールド材など、エネルギー、輸送、医療機器等の分野で、C₆₀NW超伝導体が広く利用されることを期待しています。

※良溶媒とは、ある物質に対して溶解度の大きい溶媒。貧溶媒とは溶解度が小さい溶媒のこと。

- 1) A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, Nature 350 (1991) 600.
- 2) 宮澤薫一編著, Fullerene Nanowhiskers (Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., Singapore, 2011)
- 3) H. Takeya, K. Miyazawa, R. Kato, T. Wakahara, T. Ozaki, H. Okazaki, T. Yamaguchi, Y. Takano, Molecules 17 (2012)4851.

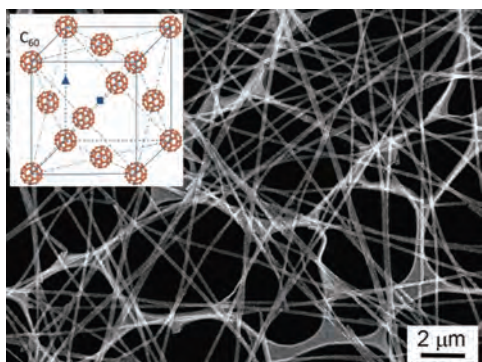


図1 C₆₀NWの走査電子顕微鏡(SEM)観察例。挿入図はC₆₀分子(直径約0.71nm)を各格子点に配置した面心立方晶のモデル。■:八面体空隙、▲:四面体空隙

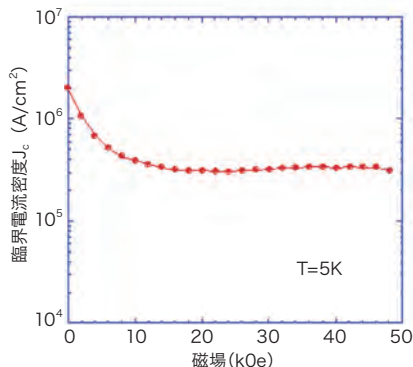


図2 C₆₀NW超伝導体の臨界電流密度(5K) (<http://www.nims.go.jp/news/press/2011/12/p201112270.html>)

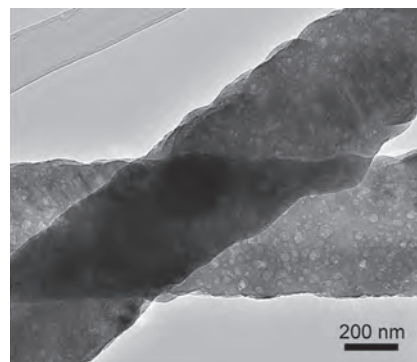


図3 良い超伝導特性を示した多孔質C₆₀NWの透過電子顕微鏡(TEM)像

Profile

みやざわ くんいち 工学博士。1985年東京大学工学系研究科博士課程退学、同年東京大学文部技官、工学部助手・講師を経て、2002年NIMS入所。/ わかはら たかつく 博士(理学)。1998年新潟大学大学院自然科学研究科助手、2002年筑波大学先端学際領域研究センター講師を経て、2007年NIMS入所。/ たけや ひろゆき 理学博士。1987年東京大学物性研究所助手(アイオワ州立大博士研究員を経て)1993年金属材料技術研究所(現NIMS)入所。/ たかの よしひこ 博士(理学)。1995年東京大学物性研究所特別研究員、学振特別研究員等を経て、1999年金属材料技術研究所(現NIMS)入所。



グラフェンデバイス用六方晶窒化ホウ素単結晶

先端の共通技術部門

先端材料プロセスユニット

超高压グループ グループリーダー

谷口 尚

環境・エネルギー材料部門

光・電子材料ユニット

光・電子機能グループ

渡邊賢司

グラフェン電子素子

グラファイトの原子層一層はグラフェンと呼ばれ、特異な電気伝導など非常に興味深い物性を示します。粘着テープを使用したグラファイトの剥離法によるグラフェンの研究は、2010年のノーベル物理学賞の受賞理由としても有名です。しかし、実際には原子層レベルの完全平坦面を持ち、電子的に孤立した炭素原子層膜を得ることは、剥離法においても非常に困難です。

通常用いられているSiO₂基板では、表面の原子オーダーの凹凸や極性結合・非結合状態などがグラフェン本来の特性発現を阻害します。そこで、基板を除去した架橋構造等が工夫されましたが、作製が容易ではなく、更に架橋中央部での垂れ下がりなどでデバイスの長さに制限があることが、真の特性発現の制約となっていました。

これに対して、六方晶窒化ホウ素 (hBN) は窒素原子とホウ素原子のsp²構造からなる2次元平面結晶構造を持ち、平坦な原子層面上に非結合状態等を持たない絶縁体です。このため、hBNはグラフェン基板に好適なはずでしたが、従来のhBN結晶では純度や寸法等に制約があり、所望の結果が得られませんでした。

高純度 hBN 単結晶

筆者は、超硬質材料、ワイドギャップ半導体材料として立方晶窒化ホウ素 (cBN) とダイヤモンドの高圧合成研究に長年携わってきました。とりわけ、前者は過去の研究の蓄積が少なく、良質な高純度単結晶の合成自体が依然として重要な研究テーマです。

高純度単結晶成長の技術開発の試行錯誤の末、2004年に結晶純度の指標となるバンド端発光を示す比較的高純度のcBN単結晶が合成できました。この際、同時に得られたhBN単結晶もやはり高純度結晶として興味深い光学特性 (高輝度遠紫外線発光) を示すことを見出しました¹⁾(図1)。

hBNは古くから耐熱材料、潤滑剤等として産業利用されていますが、その光物性に関する研究はごく僅かです。一連の光物性研究等により、バンドギャップの評価、高輝度発光の起源 (ヤンテラー歪み)、積層欠陥、酸素・炭素不純物の影響などが明らかにされ、常圧下での高純度結晶の液相成長技術開発²⁾、コンパクトな電子線励起型の遠紫外線発光素子を試作³⁾。この素子を利用した殺菌効果の検証などをすすめました。

hBN 単結晶のグラフェンデバイス用基板としての展開

そうした中、アメリカ・コロンビア大学のP.Kim教授らのグループからグラフェン用の基板材料

として先述のhBN結晶を活用したいとの申し出を2009年に受けました。翌春の米国物理学会でhBN結晶の有用性 (グラフェンの移動度140,000cm²/Vsなど⁴⁾) が公表されたのを契機として、同様の共同研究機関の数は、MITやマンチェスター大を始め、現在国内外で50を越えています。

図2は従来型SiO₂基板とhBN結晶基板上的のグラフェンのAFM像ですが、両者ではその凹凸が明らかに違います。剥離/転写法により原子層を制御してデバイス特性を制御する上では、精密で根気の要る作業が必要ですが、現在はhBN/グラフェンの多重積層化やMoS₂デバイス基板への展開なども進んでおり、これらの積層構造を構築する技術の最適化は現在も進められています⁵⁾。

尚、実際の応用展開としては剥離・転写法によらない大面積化が必要ですが、グラフェンとhBNの組み合わせは重要なコンセプトになると考えています。現在、精力的にすすめられているグラフェンの気相合成研究と同期して、気相合成法、液相成長法等による高品位、大面積hBN基板・薄膜の合成研究が今後加速することを期待しています。

- 1) K.Watanabe, T.Taniguchi and H.Kanda, Nature Materials, 3,404 (2004).
- 2) Y.Kubota,K.Watanabe, O.Tsuda, T.Taniguchi, Science, 317, 932 (2007).
- 3) K.Watanabe, T.Taniguchi, A.Niiyama, K.Miya, M.Taniguchi, Nature Photonics 3,591 (2009).
- 4) C.R. Dean, K.Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, et.al, Nature.Nanotech., 5,722-726(2010).
- 5) L.Wang, T.Taniguchi, K.Watanabe, O.Kim, C.Dean, et.al, Science, 342,614(2013).

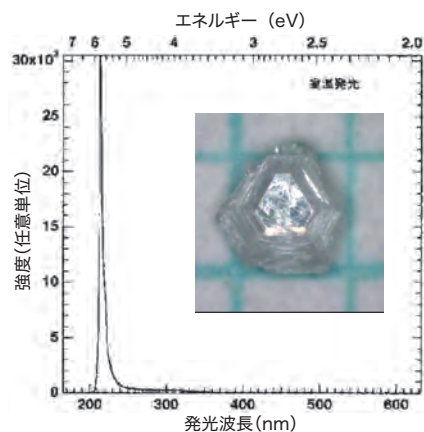


図1 hBN単結晶と遠紫外線発光スペクトル

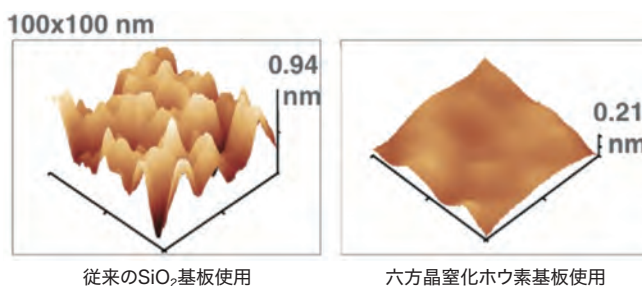


図2 グラフェン平坦性の改善の例：hBN結晶基板(右)では著しく平坦性が向上する (AFM像)

Profile

たにくち たかし 工学博士。先端材料プロセスユニット, 超高压グループ, グループリーダー 1982年東京農工大学工学部卒業、87年東京工業大学大学院総合理工学工学研究科博士課程修了、同年同大学工学部無機材料工学科助手、89年科学技術庁無機材料研究所入所 (01年NIMSに改組) 専門は、超高压力下の物質・材料合成。 / わたなべ けんじ 理学博士。環境・エネルギー材料部門, 光・電子材料ユニット, 光・電子機能グループ 主席研究員 1985年静岡大学理学部卒業、90年北海道大学理学工学研究科博士課程単位取得、90年沖電気工業株式会社入社、94年科学技術庁無機材料研究所入所 (01年NIMSに改組) 専門は、半導体物理学。

窒化物新規高密度物質創製 ～新規超硬質材料開発を目指して～

先端的共通技術部門
先端材料プロセスユニット
超高压グループ
川村史朗

先端的共通技術部門
先端材料プロセスユニット
超高压グループ
遊佐 斉

先端的共通技術部門
先端材料プロセスユニット
超高压グループ グループリーダー
谷口 尚

新規硬質材料への期待

近年、優れた特性を持つ硬質材料開発への期待が高まっています。現在の硬質材料の代表である“超硬合金”は、炭化タングステン(WC)を主成分とする焼結体を指していて、高硬度という特性のほかに、化学的・熱的にも安定であるため、金属などを切削するのに適した材料です。しかし、最近では、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)など、超硬合金を用いても切削が困難な材料が開発されるようになり、それに呼応して切削材料の特性向上も求められるようになりました。

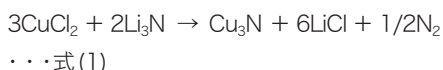
新たな硬質材料を開発するにあたっては、理論計算によって遷移金属窒化物に極めて高硬度の物質の存在が予測されていることから、窒化物硬質材料の探索が活発になっています。

私たちのグループでは、硬い材料を開発するにあたって必須である“高密度な結晶構造を有する窒化物”を、高圧力を用いて創製しています。

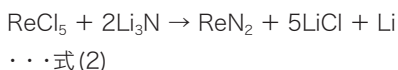
複分解反応を用いた新物質創製

『複分解反応』とは、 $AB + CD \rightarrow AC + BD$ という、元素、または官能基の交換反応を用いる合成法の総称です。窒化物合成にこの手法を用いる場合、塩化物とアルカリ金属窒化物を反応させることで、容易に様々な窒化物が合成できることが知られており¹⁾、古くは1902年に、式

(1)のように窒化銅の合成が報告されています。



そこで私たちは、複分解反応を窒化レニウム(ReN_2)合成に応用することを試みました。 ReN_2 は、理論計算によってダイヤモンドにも匹敵する超硬質材料である可能性が指摘されている物質です。



その結果、7.7GPaの圧力下で徐々に反応式(2)を進行させることで、新物質である窒化レニウム(ReN_2)の合成を確認することができました(図1)。合成された結晶の弾性的性質は、ダイヤモンドアンビルセル装置を用いて、高圧下で放射光X線回折実験により測定することができます。

この測定から、硬さの指標の一つである体積弾性率を求めたところ、理論予測されたような高い値は得られなかったものの、X線回折による構造解析の結果、図2に示すような層状構造をしていることが判明し、新たな窒化物層状物質であることがわかりました²⁾。

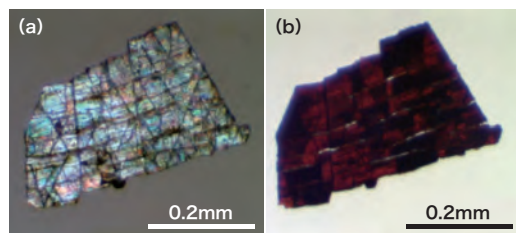


図1 はじめて合成された ReN_2 結晶の光学顕微鏡写真 (a)反射光撮影、(b)透過光撮影

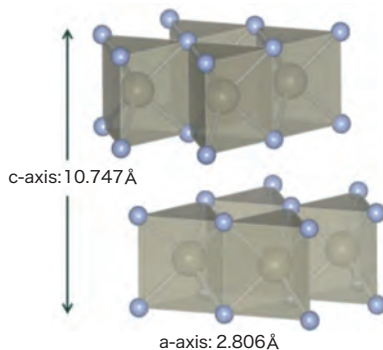


図2 新物質 ReN_2 の結晶構造

窒化タングステン合成

また、 ReN_2 合成と同様に、高圧下で窒化タングステン(WN)の結晶合成を試みました。WNは超硬合金の主成分であるWC結晶構造中の炭素を窒素と置換した結晶構造であり、極めて高硬度であることが期待されています。これまでもWN結晶の存在は知られていましたが、微量合成する手法しかなかったため、物性が明らかになっていませんでした。もし、複分解反応でWN結晶が合成できれば、詳細な物性が明らかになると共に焼結体を作製することも出来るようになります。

7.7GPaの圧力下で、塩化タングステン(WCl_6)とアジ化ナトリウム(NaN_3)を反応させたところ、1,700°C以上でほぼ単相のWN結晶合成が可能であることが判明しました。得られたWN結晶の体積弾性率を測定した結果、WCに匹敵する342GPaという値が得られました(図3)。

今後、この物質について焼結体を作製することで、新たな超硬質材料としての可能性を検討する予定です。

- 1) Gunts, A. Compt. Rend. Acad. Sci. 135(ser.3) 738 (1902)
- 2) F. Kawamura, H. Yusa, T. Taniguchi, Appl. Phys. Lett. 100, 25, 251910 (2012)

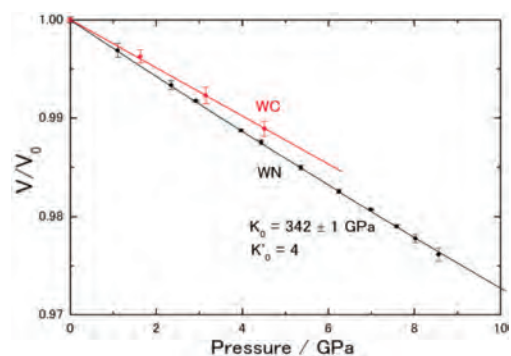


図3 ダイヤモンドアンビルセルにより測定されたWNの圧縮曲線(WCと比較)と体積弾性率

Profile

かわむら ぶみお 博士(工学)。2000年東京大学大学院応用化学専攻修了後、大阪大学大学院客員准教授を経て、NIMS。専門は、フラックス成長における単結晶成長メカニズム。 / ゆさ ひとし 博士(理学)。1994年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了。無機材料研究所主任研究官を経て現職。専門は、高圧合成および高圧構造物性研究。 / たにぐち たかし プロフィールはP.8を参照。



酸素イオンが流れるアパタイト ～合成プロセス開発から応用を目指して

先端的共通技術部門
先端材料プロセスユニット
セラミック材料グループ

小林 清

先端的共通技術部門
先端材料プロセスユニット
セラミック材料グループ

鈴木 達

先端的共通技術部門
先端材料プロセスユニット
微粒子工学グループ

打越 哲郎

先端的共通技術部門
先端材料プロセスユニット
ユニット長

目 義雄

合成されたアパタイト、 オキシアパタイトの機能を解明

アパタイトは骨や歯を構成する物質として知られています。天然アパタイトの構成元素を人工的に変えていくことにより、結晶構造を変えることなく天然には存在しない組み合わせの元素を用いて合成されたアパタイトが今回の主役です。

酸化ランタンと酸化ケイ素で構成されるアパタイトは、酸化物ですのでオキシアパタイトと呼ばれます。オキシアパタイト自体は1960年代に既に知られていましたが、オキシアパタイトに高温域の燃料電池で重要となる酸素イオンを流す固体電解質という性質があることは1995年まで知られていませんでした。ただし、優れた酸素イオン伝導性が発見されてからも、セラミックス(焼結体)製造の難しさから、いまだに固体電解質としては実用化されていません。

私たちはセラミックス製造の難しさが、焼結しにくい性質にある点に着目し、焼結しやすい粉末合成プロセスを開発することから研究を開始しました。その結果、オキシアパタイト型ケイ酸ランタン化合物の高焼結性粉末合成とセラミックス製造(図1)に成功しました。またそれに加えて、固体電解質としての特性も評価し、通常の固体電解質と同レベルの酸素イオン伝導度があることを明らかにしています。

さらにオキシアパタイト型ケイ酸ランタン化合物は高い酸素イオン伝導に加えて、水素中のような強還元雰囲気でも分解しない化学的安定

性を持つ理想的な固体電解質であることを明らかにしています。また、一般的な固体電解質である酸化ジルコニウム系化合物よりも異種酸化物との化学反応性が低く、実用的に優れていることがわかっています。

オキシアパタイトのイオン伝導度を さらに高める

優れたセラミックス製造に成功すれば、さらにイオン伝導度を高めたいと考えることは自然なことです。オキシアパタイト型ケイ酸ランタンの場合、酸素イオン伝導度に結晶方位依存性があることから、結晶方位を制御した焼結体を製造することがひとつの方法です。

私たちは強磁場コロイドプロセスによる結晶方位制御セラミックスの製造技術を持っています。この技術を適用することで酸素イオン伝導度が高い向きに結晶方位を揃えた高配向性オキシアパタイトセラミックスの製造にも成功しています。この高配向性オキシアパタイトの酸素イオン伝導度は、確かに、配向していないものに比べ、約3倍大きな値になっていることを確認しています。

もうひとつの方法は、酸化ランタン、酸化ケイ素とは異なる酸化物を溶解することで酸素イオ

ン伝導に関係する格子イオン欠陥の濃度を制御することです。特に酸化マグネシウムが有効と報告されていましたが、酸化マグネシウムを溶解したオキシアパタイトが生成する組成領域に関する基礎データは存在していませんでした。そこで私たちは酸化ランタン、酸化ケイ素、酸化マグネシウムを反応させた結果、生成する化合物と組成の関係である組成状態図(図2)を世界ではじめて解明し論文として報告しました。

この論文¹⁾は高く評価され、アメリカセラミックス協会から2013年The Richard and Patricia Spriggs Phase Equilibria Awardを受賞しました。

現在、ここで得られたオキシアパタイトの酸素イオン伝導度の評価を行い、固体電解質としての最適組成を見出そうとしているところです。

新しい材料が実用化されるには様々な基礎データが揃い、何かに使ってみようと思った人たちが何らかのヒントを見いだせる環境が必要です。オキシアパタイト電解質を使ってみようとするヒントとなる基盤研究や試作的な利用技術に関する研究をすすめています。

1) K. Kobayashi and Y. Sakka, "Phase relationships in the quasi-ternary LaO1.5-SiO2-MgO system at 1773K", Sci. Tech. Adv. Mater., 13 (2012) 045006.



図1 オキシアパタイト型ケイ酸ランタンの緻密焼結性粉末の調整過程と作製された焼結体写真

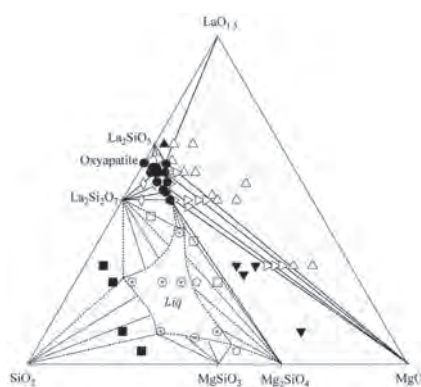


図2 1500°Cにおける酸化ランタン-酸化ケイ素-酸化マグネシウムの組成と生成相の関係(組成状態図)。正三角形内部は3つの構成要素成分(LaO_{1.5}, SiO₂, MgO)からなる組成を表し、三角形内部の線は生成する化合物種が変化する境界線を意味する共役線を表す。黒または白の丸、四角等の小さな図形は生成する化合物を実験的に調べた組成点。オキシアパタイト相単相組成(●)、オキシアパタイト相+La₂SiO₅相の二相混合組成(○)、オキシアパタイト相+La₂Si₂O₇相の二相混合組成(◇)、オキシアパタイト相+La₂SiO₅相+La₂O₃相の三相混合組成(▲)、オキシアパタイト相+MgO相の二相混合組成(▷)、オキシアパタイト相+La₂O₃相+MgO相の三相混合組成(△)、オキシアパタイト相+MgO相+Mg₂SiO₄相の三相混合組成(▼)、液相生成組成(⊕)、室温におけるオキシアパタイト相+Mg₂SiO₄相+La₂Si₂O₇相の三相混合組成(□)、SiO₂相+MgSiO₃相+La₂Si₂O₇相の三相混合組成(■)、La₂Si₂O₇相+MgSiO₃相+Mg₂SiO₄相の三相混合組成(◇)を示す¹⁾。またLiq.は1500°Cにおいて液相が生成する領域を表す

Profile

こばやし きよし 博士(工学)。2006年NIMS主任研究員。2013年より主幹研究員。2013- 東京理科大学客員准教授。 / すずぎ とおる 博士(工学)。1994年早稲田大学助手、1996年金属材料技術研究所(現NIMS)入所、2000～2001年ローレンスバークレー研究所 客員研究員、2012年～首席研究員。 / うちこし てつお 博士(工学)。1987年金属材料技術研究所(現NIMS)入所。2011年～微粒子工学グループリーダー。1997～1998 McMaster大学客員研究員。2009～2012熊本大学客員教授。2011～北海道大学連携大学院教授。2013～法政大学大学院客員教授。 / さっか よしお 前記。

1粒子による新しい蛍光体の開発

環境・エネルギー材料部門
サイアロンユニット サイアロングループ
武田隆史

環境・エネルギー材料部門
サイアロンユニット サイアロングループ
広崎尚登

新しい蛍光体の必要性

省エネルギーの照明や液晶バックライトなどで急速に普及の進んでいる白色LEDは蛍光体とLEDから構成されています。私たちのグループでは白色LEDに適したサイアロン蛍光体を開発し実用化に結びつけてきました。白色LEDの効率や演色性などのさらなる性能向上には蛍光体の特性向上が必要であり、新しい蛍光体の開発が求められています。

従来の蛍光体開発は粉末合成でおこなわれており、出発組成、合成条件の変化により新しい蛍光体を単一相^{*}に近づける努力が必須でした。単一相にすることで、新しい蛍光体の発光特性、結晶構造、組成を明らかにできるからです。しかし、実際の合成では、出発組成の揮発による組成ずれ、るつぼ内部での不均一な反応などにより、目的物の単一相化には多大な労力、時間を要します。また既存の蛍光体の中には、安定性に優れたものがあり、合成の過程でいったんそれらの蛍光体ができると不純物相として生成物中に残り、目的物の単一相化が非常に困難となります。

1粒子による蛍光体の開発

本プロジェクトでは、上記の問題を解決し効率的に新しい蛍光体を開発するため、1粒子から蛍光体を開発する新しい手法に取り組んでいます。目的物の単一相化が困難な場合でも、生成物中には目的物の粒子は含まれています。この粒子1粒はもちろん単一相であり、この1粒子を用いて新しい蛍光体の開発をおこなう手法です(図1)。

小さな粒子でも性能が分かる

粒子1粒による開発でも従来の粉末合成からの開発と同様に結晶構造、組成を求めることはもちろん、発光特性を詳しく調べる必要があります。1粒子のサイズが数十 μm 前後と小さくなることで、これらの分析機器から十分な信号強度が得られるかが問題となりますが、結晶構造、組成はX線構造解析、電子線による分析などを使用すれば可能です。最も重要な発光特性は、顕微鏡と分光器を併用することで通常の粉末測定と同じような測定が可能になりました。

図2は数十 μm サイズの蛍光体1粒子からの励起発光スペクトル、および別の蛍光体の発光の温度変化です。さらに小さなサイズの粒子でも測定可能です。

この手法には別の特徴もあります。これまで単一相として扱ってきた試料でも実際は粒子ごとに僅かに組成、性質は異なっており、粉末ではそれらの平均値の観測です。また、ある粒子からの発光が他の粒子に再吸収される影響も含まれます。それに比べ、本手法では1粒子の特性を調べているので他の粒子の影響を受けず、真の発光特性を得ることができます。

私たちはこの手法を用いて新しい蛍光体の開発を進めており、既に多くの新しい蛍光体を見出しています。開発した蛍光体を用いて白色LEDの性能向上、蛍光体の新しい応用展開につなげていきたいと考えています。

^{*}単一相: 構造がひとつで、均一な成分をもった物質の状態。

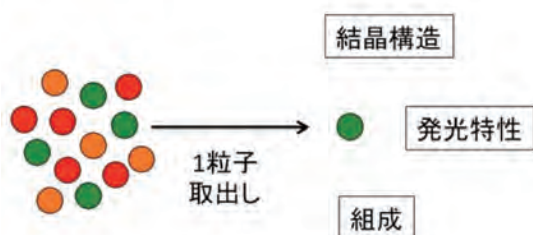


図1 1粒子による蛍光体開発

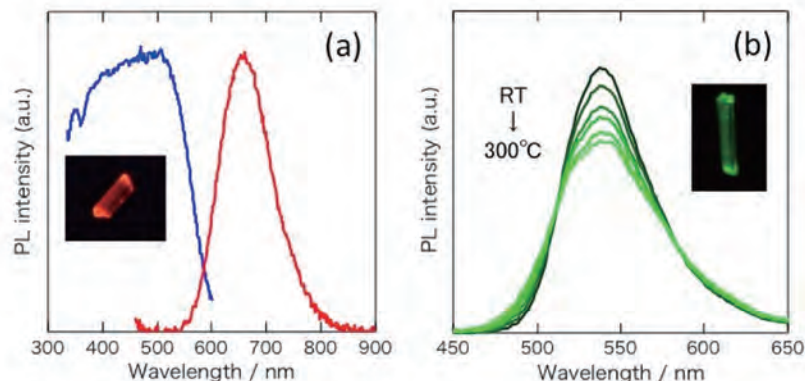


図2 蛍光体1粒子の(a)励起発光スペクトル、(b)発光の温度変化。
挿入の写真は蛍光体1粒子の発光の様子を示す

Profile

ただ たかし 博士(理学)。2000年神戸大学大学院修了後、住友化学研究員、東北大学助手、北海道大学助教を経て2007年から現職。北海道大学連携大学院准教授。 / ひろさき なおと 博士(工学)。サイアロンユニット長。

NIMS NEWS

1 第7回 ナノ材料科学環境拠点 シンポジウムを開催

2013年12月20日、一橋講堂(東京・千代田区)において第7回 ナノ材料科学環境拠点 (GREEN) シンポジウムが開催されました。GREEN*は、グリーンイノベーションを目指したナノテクノロジー材料研究を推進するための文部科学省委託事業として、2009年10月にNIMSが中核となって活動を開始しました。以来、環境エネルギー問題を解決するため、表面・界面の理論解析と先端的計測技術を融合させることで新しい材料の創出を目指した研究活動を行っています。

本シンポジウムは、民間企業の研究者(全体の60%)を中心とした380名の参加者のもと、文部科学省研究振興局大臣官房審議官山脇良雄氏、科学技術振興機構(JST)科学技術イノベーション

企画推進室研究監/ GREEN プログラムオフィサー古川雅士氏にご挨拶いただいた後、次世代蓄電池への挑戦をテーマに進められました。

まず、国内外の研究動向に関して、JST次世代蓄電池加速プロジェクト総合チームリーダーである首都大学東京金村聖志教授(GREENリーダー)に「革新電池の技術課題とその可能性」について、次に米国エネルギー省「エネルギー貯蔵研究ハブ」研究担当拠点長のDr. Markovic (アルゴヌ国立研究所)に「米国における動向」について、そしてトヨタ自動車株式会社の岡島博司氏に「企業動向」についてお話をいただきました。

さらに当拠点における研究事例として、昨年4月に設置した「全固体電池」および「リチウム空気電池」特別推進チームの最新成果を紹介いたしました。

最後に、総合科学技術会議議員でもある東京大学橋本和仁教授に科学技術政策に関わる立場から「次世代蓄電池研究への期待」についての特別講演をいただき、シンポジウムをまとめていただきました。

参加者は開会から閉会までほとんど席を離れず熱心に聴講され、さらに懇親会へも多数が出席され、このテーマへの強い関心が示されました。

*GREEN: Global Research Center for Environment and Energy based on Nanomaterials Science



会場の様子

2 NIMS 研究員が UDX オープンカレッジで授業

2013年12月21日と24日に、秋葉原UDXで開催されているUDXオープンカレッジにて、超伝導物性ユニットの小森和範主任研究員と、水素利用材料ユニットの西村睦ユニット長がそれぞれ授業を行いました。

UDXオープンカレッジとは、株式会社 新産業文化創出研究所が企画する、研究者などの専門家を招いて市民がビジネスや生活に役立つ先端的なアイデアや科学技術を学んだり、体験したり

するワークショップです。「みんなのエネルギー会議」と題する企画の中、小森主任研究員は

ジュニア向けの「子ども大学エネルギー学部」、西村ユニット長は一般を対象にした「エネルギーの市民大学」で授業を行いました。

小森主任研究員が超伝導材料や極低温での材料実験を行うと、科学好きの子供たちは前めりて目を輝かせ、実験参加の場面では競うように手をあげて参加し、不思議な科学の世界を楽しみました。また、西村ユニット長による水素燃料と分離材料を用いた水素の高純度化の授業で

は、新エネルギーやエネルギー問題に関心の高い市民が集まり、大学の講義のように机を並べ真剣にメモを取っていました。



西村ユニット長の授業の様子

3 山岸秀之内閣府大臣官房審議官が NIMS をご視察

2014年1月10日、山岸秀之内閣府大臣官房審議官がNIMSをご視察されました。山岸審議官はNIMSに到着後、潮田資勝理事長からNIMSの概要説明を受けられました。その後、高温・負荷条件下での金属の歪み変化を研究するクリープ試験をご覧になられ、木村一弘材料信頼性評価ユニット長からクリープ試験と寿命予測について説明

を受けられ、その際には、短時間での材料評価方法などについて活発な質疑が行われました。

また、元素戦略材料センターの西村俊弥グループリーダーから耐候性鋼、耐食鉄筋の概要説明を受けられました。ほかにも腐食と曝露試験について、耐熱鋼、高温用チタンとコーティング技術について、さらに社会インフラ復旧・再生に向けた構造材料技術、特に最新の溶接技術や非破壊劣化診断などについても説明を受けられました。なお本視察

には、北村匡内閣府参事官、前田豊文部科学省参事官(ナノテクノロジー・物質・材料担当)らが随行されました。



社会インフラ復旧・再生に向けた構造材料技術について説明を受けられる山岸審議官(左)

4 富岡勉文部科学大臣政務官が NIMS をご視察

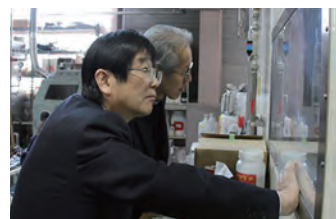
2014年1月23日、富岡勉文部科学大臣政務官が物質・材料研究機構(NIMS)をご視察されました。富岡政務官はNIMS到着後、潮田資勝NIMS理事長からNIMSの概要説明を受けられ、希少元素を用いない高性能磁石などNIMSの研究活動をご覧になりました。そこで政務官はジスプロシウムの世界における埋蔵量分布や、NIMSのプロジェクトでの成果を尋ねられました。

その後、高温・負荷条件下での金属の歪み変化を研究するクリープ試験をご覧になられ、

木村一弘材料信頼性評価ユニット長からクリープ試験と寿命予測について説明を受けられました。

次いで、社会インフラ復旧・再生に向けた構造材料技術の開発について黒田聖治先進高温材料ユニット長から、金属の研究がどのように社会インフラに直結しているのか、説明を受けられました。並木地区に移動後、NanoGREEN/WPI-MANA棟に移動され、ナノシートについて小澤忠

司MANA研究者から説明を受けられました。



高温材料のコーティング現場を視察される富岡政務官