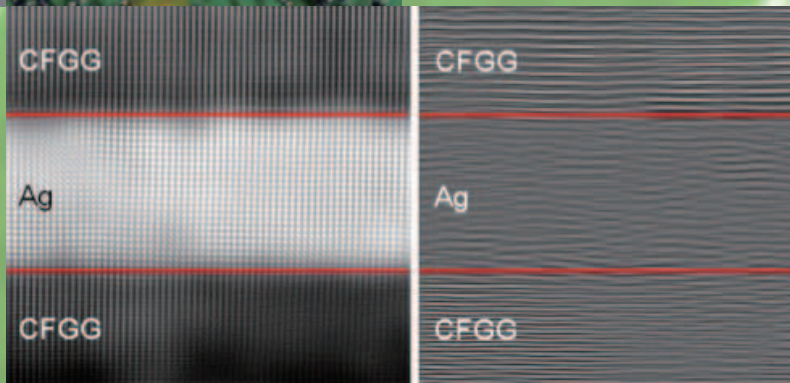
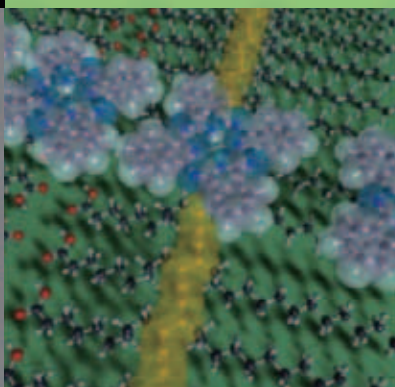
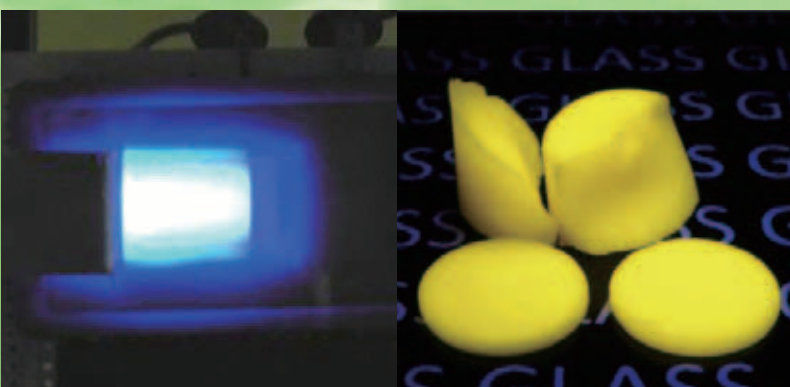


NIMS 研究成果

2010年度 主要研究成果11件
トピックス 1件



2011年7月



独立行政法人
物質・材料研究機構
National Institute for Materials Science
<http://www.nims.go.jp>



NIMS の主な研究成果

(平成 22 年度主要な研究成果の発行について)

独立行政法人 物質・材料研究機構

理事長 潮田 資勝

独立行政法人物質・材料研究機構（National Institute for Materials Science）では持続可能社会の実現に向け、ナノスケールの構造まで制御する「ナノテクノロジー」を駆使した新材料の創製や、材料機能の高度化などを可能にする研究を進めています。私は平成 21 年 7 月に独立行政法人物質・材料研究機構（NIMS）の理事長に就任しました。本年は 3 年目となりますが、独立行政法人となって 11 年目、第 3 期中期計画の初年度にあたります。

第 2 期中期計画の最終年度に当たる平成 22 年度における主要研究成果 11 件と 1 トピックスを選別し、皆様に NIMS の研究内容を紹介させていただきます。主要成果 11 件は、生体材料、情報通信材料、環境エネルギー材料、材料信頼性、ナノスケール物質領域、ナノテクノロジー基盤領域の 6 研究領域、及び国際ナノアーキテクニクス研究拠点における主要成果として取り上げました。また、NIMS では平成 22 年度に最先端の物質・材料創製の装置群を集中的に整備し、日本中の研究者の低炭素研究を支援するための「低炭素研究ネットワーク・ハブ」を発足させました。平成 23 年度からは「低炭素化材料設計・創製ハブ拠点」として、材料設計指針の導出を通じて支援・連携要請に応じてゆく計画であり、第 3 期中期計画においても NIMS の重要施策のひとつとなるので、本冊子のトピックスとして取り上げました。

NIMS は法人化後、第 2 期中期計画期間中に大きな発展を遂げました。マテリアルサイエンス分野における論文引用数では世界第 3 位となり、特許出願数、産業界との共同研究、特許収入などでも顕著な成果をあげました。第 2 期中期計画中に文科省の WPI プログラムに採択された「国際ナノアーキテクニクス研究拠点」は顕著な成果を挙げつつあります。

国の中核的機関である NIMS の業務として、これまでに、「国際ナノテクノロジーネットワーク拠点」、「ナノ材料科学環境拠点」、「低炭素研究ネットワーク・ハブ」等の研究拠点を発足させ、研究者コミュニティからの支援・連携要請に応じてきました。しかし、昨年の事業仕分けでは、我々が以前にも増して社会への働きかけを強化する必要性が指摘されています。そこで、第 3 期中期計画では組織を挙げて研究者コミュニティと一般社会に対するサービス機能を強化することにしました。これにより高度な設備のさらなる共用化、科学知識の普及などを計画しています。以上の趣旨のもと、「先端的共通技術部門」、「ナノスケール材料部門（MANA）」、「環境・エネルギー材料部門」の 3 研究部門と並んで「中核機能部門」と「外部連携部門」を設置し、国家的ニーズに積極的に対応することを目指します。また、レアメタルなどの戦略的物資の代替とリサイクル技術を研究する「元素戦略材料センター」を設けます。若手研究者の育成も NIMS の重要な使命であり、国内外の大学と協力して大学院生の教育にも力を入れます。

本年 3 月の東日本大震災では NIMS の設備も多くの被害を受けました。第 3 期には機構の構成員が一丸となって復旧に努力すると同時にさらなる創造的研究の開始点にしたいと考えています。

INDEX

研究成果

- 1 **血栓症を克服する薬剤溶出性ステントの開発** …… 1
生体機能再生を誘導する材料技術
田口 哲志
- 2 **化学的ハンダづけによる単分子配線** …… 3
単分子エレクトロニクス回路の実現へ
大川 祐司
- 3 **材料分析の新しいツール 強磁場固体NMR** …… 5
その意義と葉緑素への応用例
清水 禎 小山 泰
- 4 **有機色素ナノファイバーにおける励起子ポラリトン伝搬の発見** … 7
高澤 健
- 5 **蛍光体分散LED用ガラスの作製** …… 9
瀬川 浩代
- 6 **六方晶窒化ホウ素遠紫外線発光デバイスで殺菌効果を確認** … 11
環境配慮型水銀レス発光素子の開発
渡邊 賢司 谷口 尚
- 7 **新規強磁性ホイスラー合金による面直電流巨大磁気抵抗** … 13
高橋 有紀子 宝野 和博
- 8 **水晶波長変換デバイスで波長193nm真空紫外光を発生** … 15
栗村 直
- 9 **新しい表面処理技術を拓く樹脂被覆型金属系ナノ粒子材料** … 17
西村 俊弥
- 10 **金属/酸化物ヘテロ界面を利用した燃料電池用高性能カソード及びアノード材料開発** … 19
森 利之 魚崎 浩平
- 11 **超磁歪効果の起源を発見** …… 21
超磁歪と大きな圧電効果は類似原理に基づく
任 暁兵

トピックス

- 低炭素化材料設計・創製ハブ拠点** …… 23
小出 康夫

2010年度の運営（データ集）

- 2010年度運営に関するデータ集** …… 25

1. 血栓症を克服する薬剤溶出性ステントの開発

■ 研究の背景と狙い

狭心症や心筋梗塞に代表される虚血性心疾患は、日本人の死因の第2位であり、冠動脈ステント留置術が主要な治療方法となっている。現在、我が国において冠動脈ステント留置術は年間20万症例以上行われており、冠動脈ステント表面から薬剤を徐放する薬剤溶出性ステント（Drug Eluting Stent; DES）を用いる手術方法が主流となっている。DESは骨格となる金属部分と再狭窄を抑制する薬剤を担持させるための合成高分子あるいは生分解性ポリエステルからなるマトリックスおよび薬剤から構成されている。これまで、DESを用いることにより、金属ステント（ベアメタルステント）単独と比較して飛躍的に再狭窄が改善された。しかしながら、薬剤溶出後に高分子マトリックスが残存したり、分解に伴う局所pHの低下により炎症反応や血栓形成が引き起こされ、ステント表面の内皮化が起こらないという問題も報告されている。また、血栓形成と血管の閉塞を予防するため、手術後には、副作用発現率の高い抗血小板薬を6か月から1年間、アスピリンを永続的に内服しなければならないという欠点もある。

そこで、血栓形成を起こさず、血管内皮形成に優れた、生体吸収性高分子マトリックスを創出し、臨床使用実績のある薬剤を複合化することにより、新しいDESを開発した。

■ 研究の内容

DESに用いる薬剤溶出用高分子マトリックスとして、クエン酸から合成した架橋剤によりアルカリ処理ゼラチンを架橋することにより薬剤溶出用高分子マトリックスを開発した。さらに、組成を最適化した高分子マトリックス内に、再狭窄に関与している平滑筋細胞の増殖を特異的に抑制する薬剤（タミバロテン；Am80）を組み込み、金属ステント表面にコーティングすることにより下記の特徴を有するDESを調製した。得られたDESを東京大学医学部附属病院循環器内科との共同研究によりブタ冠動脈に留置し、血管内皮形成および再狭窄抑制効果を検討した。

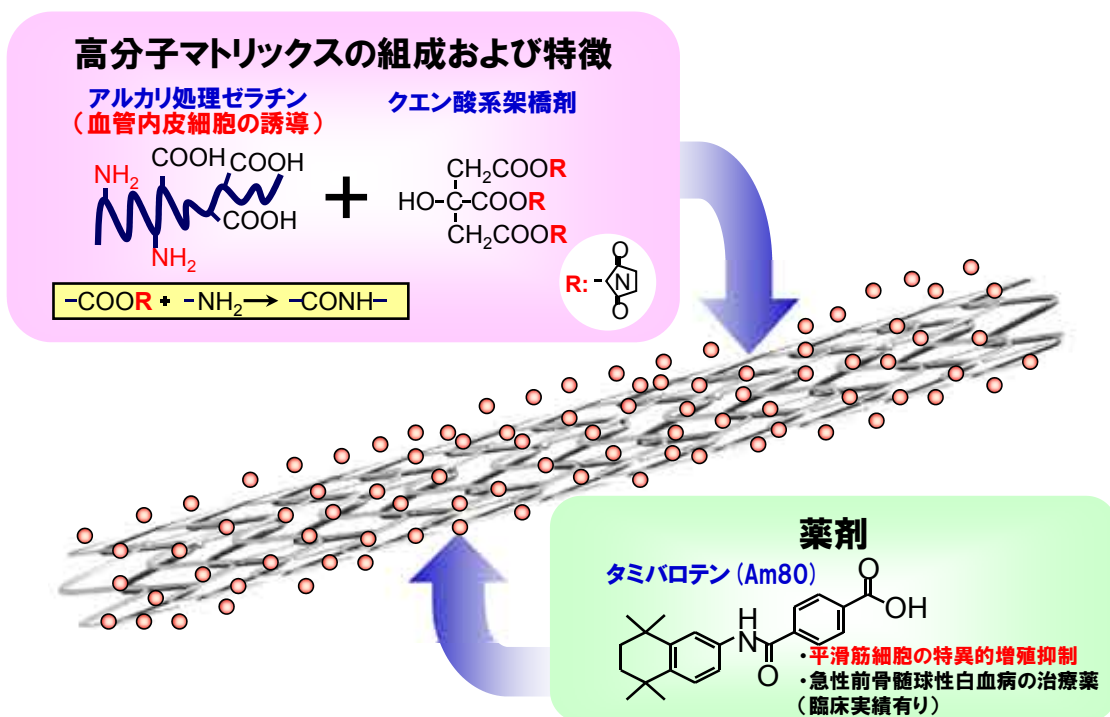


図1 開発した薬剤溶出性ステントの特徴

■ 主な成果

図1には、新しいDESに用いる薬剤溶出用高分子マトリックスとして調製した、クエン酸架橋アルカリ処理ゼラチンマトリックスをラット血液に浸漬後の様子を示す。図1a)のように最適化を行った高分子マトリックスは、血液浸漬後においても血栓の形成は認められないのに対し、市販の架橋剤を用いて調製したマトリックスは血栓形成が認められた。(図1b))

一方、図2には、ヒト臍帯静脈血管内皮細胞(HUVEC)の接着性を評価した結果を示す。AlGelatin-GA上では、HUVECの接着性が低いのに対し、AlGelatin-TSC上では高い細胞接着性が認められた。開発した高分子マトリックスの物理化学的特性の解析から、血栓形成抑制効果と内皮形成の促進は、高分子マトリックス内の細胞接着ペプチドの濃縮とカルボキシル基の生成に起因していることを明らかにしている。

図3には、東京大学医学部附属病院循環器内科との共同研究により得られた高分子マトリックスを用いて薬剤Am80をステント上にコーティングすることにより調製したDESをブタ冠動脈へ2週間留置した結果を示す。開発したDESでは、良好な血管内皮形成が認められ、血栓形成も全く認められない(図3b)が、市販品のDESを用いた場合には、血管内皮の形成が不十分であり、重篤な血栓形成が認められた(図3b)ことから、優位性が認められた。さらに再狭窄抑制効果についても開発したDESは市販品と同等以上の効果を示すことが明らかとなった。

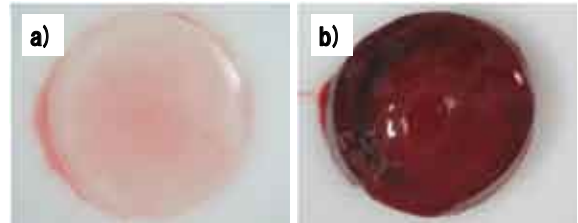


図2 開発した高分子マトリックスの血栓形成抑制効果 (a)クエン酸系架橋剤により調製したマトリックス(血栓形成なし)、b)市販架橋剤により調製したマトリックス(血栓形成あり)

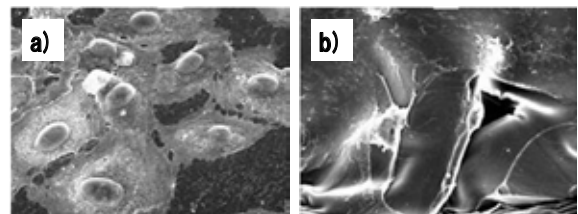


図3 開発した高分子マトリックスの内皮細胞接着性 (a)クエン酸系架橋剤により調製したマトリックス(接着性あり)、b)市販架橋剤により調製したマトリックス(接着性なし)

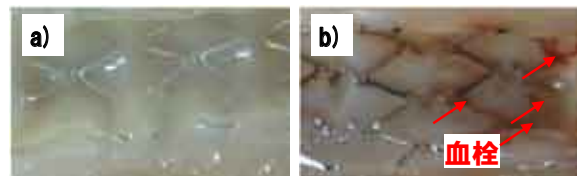


図4 ブタ冠動脈に留置後の血栓・内皮形成の様子 (a)開発したDES(血栓形成なし、内皮形成良好、b)市販のDES(血栓形成あり、内皮形成不良)

発表文献

- 1) H. Saito, S. Murabayashi, Y. Mitamura and T. Taguchi : Biomacromol. 8 (2007) 1992.
- 2) K. Fujiu, I. Manabe, A. Ishihara, Y. Oishi, H. Iwata, G. Nishimura, T. Shindo, K. Maemura, H. Kagechika, K. Shudo and R. Nagai : Circ. Res. 97 (2005) 1132.
- 3) M. Inoue, M. Sasaki and T. Taguchi, Polym. Degrad. Stabl. 95 (2010) 2088.

期待されるイノベーション

本研究で創出した血栓形成抑制効果と血管内皮形成に優れた高分子マトリックスは、ステントに限らず、血液と接触して用いられる医療用デバイス(人工血管、人工心臓など)への表面コーティング剤として用いることが可能である。コーティングした表面は、生体内において、留置直後の血栓形成を抑制しつつ、血管内皮細胞の足場として機能することが予想され、生体機能を誘導する医療用デバイスへの展開が期待される。

お問い合わせ先

国際ナノアーキテクニクス研究拠点(旧:生体材料センター) 田口哲志
 ホームページ: NIMS homepage, <http://www.nims.go.jp/jpn>
 メールアドレス: TAGUCHI.Tetsushi@nims.go.jp

2. 化学的ハンダづけによる単分子配線

■ 研究の背景と狙い

現在の電子デバイスの微小化の限界を超える試みとして、個々の有機単分子に電子デバイスとしての機能を持たせる、単分子デバイスの研究が進められている。その実現のためには、有機単分子に導電性高分子を一本ずつ配線する技術が必要とされる。本研究では、化学的ハンダづけと名付けた新しい単分子化学反応制御法を開発し、単分子エレクトロニクス回路における配線問題を解決した。

■ 研究の内容

現在のコンピューターや携帯電話に使われているシリコンを基本とした電子デバイスは、微小化・高集積化することにより、性能を飛躍的に向上させ、現代の高度情報化社会を支えている。しかし、微小化による性能向上も遠からず限界に達することは明らかであり、さらなる微小化・省電力化を可能にする革新的なデバイスの開発が求められている。そうした次世代デバイスの有力候補として、個々の有機単分子に整流やスイッチ等の電子デバイス機能を持たせる、単分子エレクトロニクスデバイスの提案がある。しかし、これまで三十余年にわたる多大な努力がなされてきたにもかかわらず、いまだ実現には至っていない。その大きな理由の一つは、デバイス機能を持った有機単分子に電線を配線するための適切な方法がなかったことである。金属線を分子サイズまで細くすることは極めて困難であるから、金属線の代わりに電気を流す分子（導電性高分子）を用い、個々の有機分子に対して一本ずつ接続して配線する技術が求められていた。

我々は、化学的ハンダづけと名付けた新しい単分子化学反応制御法を見出し、個々の有機分子に導電性高分子を一本ずつ配線する事に成功した。まず、ジアセチレン化合物分子が秩序正しく並んだ平坦な膜を作成し、その上に機能を持った有機分子を配置する（図1左）。次に、走査トンネル顕微鏡（STM）の探針を分子膜上に配置し、適切な電圧パルスを与えると、その位置を起点としてジアセチレン化合物の連鎖重合反応が始まり、導電性高分子である分子の鎖（ポリジアセチレン）が自発的に成長していく（図1中）。連鎖重合反応が進行している時の末端は、カルベンやラジカル等の化学的に極めて活性な状態にあるため、配置した有機分子に到達すると、自発的な化学反応が起こって有機分子と導電性高分子とが結合した構造が自動的にでき、単分子配線が完成するのである（図1右）。

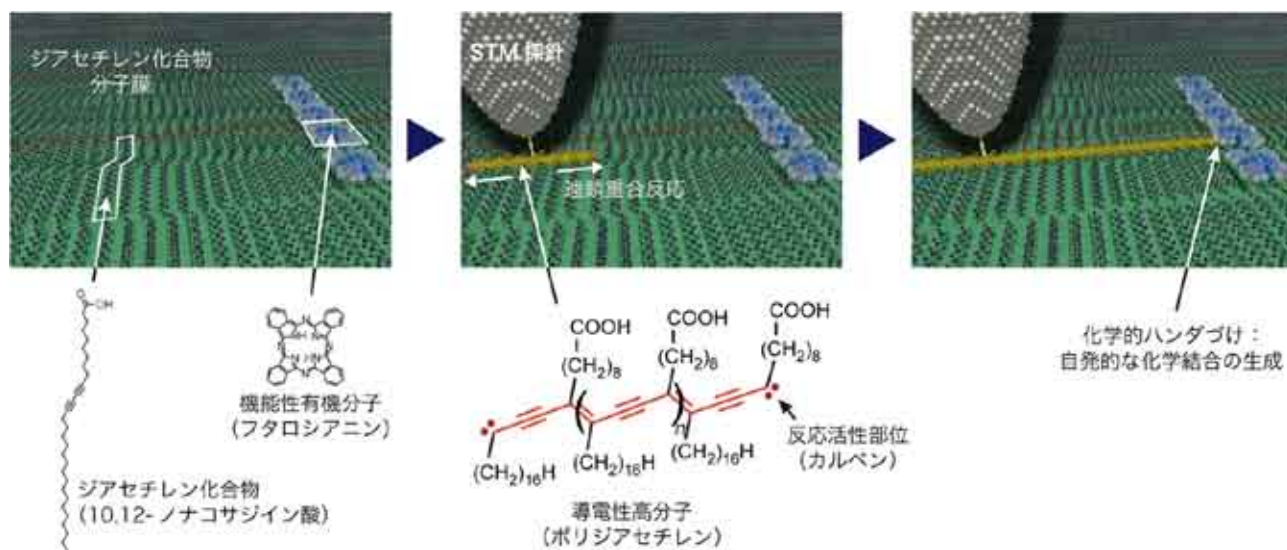


図1 化学的ハンダづけ法の概念図

単分子エレクトロニクス回路の実現へ

■ 主な成果

● 単分子に二本の導電性高分子鎖を配線

ジアセチレン化合物（10,12-ノナコサジン酸）の分子膜に、機能を持った有機分子であるフタロシアニン少量蒸着すると、フタロシアニン分子が5つ並んだ構造が安定にできる（図2左）。そこに化学的ハンダづけを二度行うことで、単一のフタロシアニン分子に二本の導電性高分子鎖を配線することに成功した（図2）。

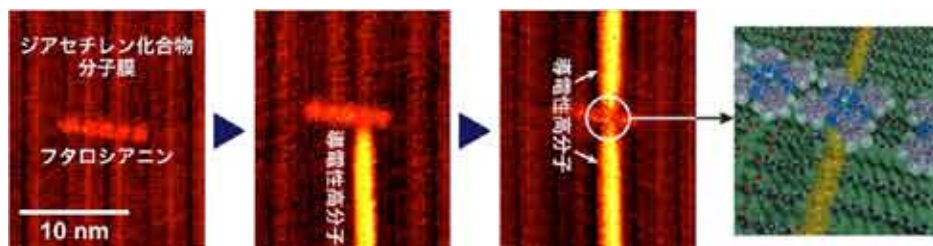


図2 化学的ハンダづけにより、フタロシアニン単分子へ二本の導電性高分子を接続

● 化学結合の生成を確認

様々な反応を仮定して第一原理理論計算を行った結果、連鎖重合反応の進行端にある反応活性なカルベンが、フタロシアニン分子の C-H 結合に挿入して結合したとき（図3）に最安定な構造になることが確認された。そのときの最高被占準位（HOMO）の密度分布（図4で赤と緑で示す）は、フタロシアニンとの接続部近辺（図4の白色楕円内）で小さくなっており、これはSTM像（図2）で導電性高分子の高さが接続部近傍で低く観察されることと一致する。また、接続後の電子準位を検討すると、フタロシアニンに二本の導電性高分子が接続した構造（図2）は共鳴トンネルダイオードとして機能すると予想される。

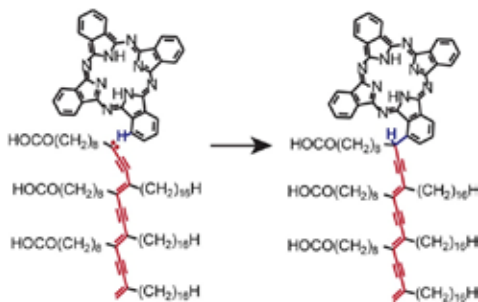


図3 接続時の化学反応

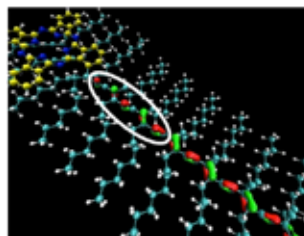


図4 第一原理計算による最適化構造と、最高被占準位（HOMO）の分布

発表文献

- 1) Y. Okawa, S. K. Mandal, C. Hu, Y. Tateyama, S. Goedecker, S. Tsukamoto, T. Hasegawa, J. K. Gimzewski and M. Aono : J. Am. Chem. Soc. **133** (2011) 8227.
- 2) 特開 2011-023678

期待されるイノベーション

本研究成果は、有機単分子への電氣的配線を可能にするものである。これは単分子エレクトロニクス回路作成のキーテクノロジーであり、その実現に向けた大きな一歩となるものである。単分子エレクトロニクス回路が実用化されれば、現在よりも小型、軽量で高性能、環境にも優しい情報処理装置ができると期待される。

お問い合わせ先

国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 大川祐司
 ホームページ : http://www.nims.go.jp/nano_sys_org_gr/top.html
 メールアドレス : OKAWA.Yuji@nims.go.jp

3. 材料分析の新しいツール 強磁場固体NMR

■ 研究の背景と狙い

従来のNMRは有機化学の分野にしか応用されてこなかった。しかし、超20T（テスラ）の強磁場を用いるとNMRの適用範囲は無機物を含む材料全体へ飛躍的に拡大する。特に、NMRは非晶質構造の局所構造解析に有利なので、X線など他の従来技術が苦手としている非晶質構造や不均一構造の分野において、光明を灯す新しいツールとして期待されている。応用例として葉緑素のMg信号を世界で初めて観測することに成功し、しかも長年の懸案だった問題を解明した研究について紹介する。

■ 研究の内容

従来のNMRは本来のNMRが持つ力のうち、ごく僅かな部分しか発揮していない。本来のNMRは周期表の約9割の元素に対して適用可能だが、従来は技術的な制約のために、感度と分解能の点で特別に有利な水素や炭素などごく一部の元素に対象が限定されてきた。その結果、薬品を含む有機化学など一部の研究分野だけがNMRの利点を享受してきた。

超20Tの強磁場を用いるとNMRの適用範囲は飛躍的に拡大する。従来のNMRの磁場は10T級だが、超20Tの磁場を用いれば、周期表（表1）の約6割を占める四極子核（核スピン量子数が「1」以上の原子核のことで、マグネシウム、アルミ、ホウ素、チタンなど実用上重要な元素が多く含まれる）と呼ばれる最難関な元素に対してもNMRの精密分析が初めて可能になる。（図1）

従来、四極子核は感度と分解能が低いという懸案課題を抱えていたが、強磁場はこの課題を解決する原理的に唯一の方法である。強磁場固体NMRによって四極子核の精密測定が実現すれば、ガラス、触媒、ポリマーなど実用上重要な非晶質材料において局所構造の解明が加速され、効率的な材料開発に結びつく。特にNMRは、X線などの他技術に比べると、もともと、非晶質構造や不均一構造に有利なので、強磁場固体NMRはこれらの分野において光明を灯す新しいツールと期待されている。

応用例として、世界最大の磁場を持つ物材機構の930MHz-NMR（図2）を用いた葉緑素の研究成果を紹介する。通常のNMR装置では信号が全く見えなかった葉緑素MgのNMR観測に世界で初めて成功し、葉緑素の超分子構造の謎という懸案問題を解決した成果である。

表1

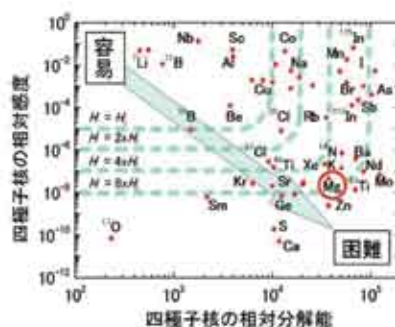


図1



図2

表1 NMRの周期表。白以外の元素は核スピンを持つのでNMRが可能。黄色と赤色が四極子核で、これらは従来のNMR装置では分解能と感度の問題で分析できなかった。強磁場を利用すれば四極子核も分析可能となる。

図1 四極子核NMR測定の難易度を表すグラフ。等高線（青い点線）は高磁場ほど観測可能域が拡大する様子を表す。

図2 物質・材料研究機構が開発した世界最高磁場の固体NMR装置。930MHzは21.8テスラの磁場強度に相当する。

その意義と葉緑素への応用例

■ 主な成果

葉緑素は集光機能（光を吸収して励起状態になる）と発電機能（自由電子を発生させる）を兼ね備えている。実は、単体の葉緑素分子には集光機能はあるが発電機能はない。発電機能は100個程度の分子が集まった超分子が持っている。この超分子は、詳細な構造がまだ分かっていない。葉緑素を用いた発電デバイスを開発する上で、超分子構造の解明は不可欠である。

物材機構の930MHz固体NMR装置（図2）を用いて、この超分子の構造が初めて解明された。この研究に用いた葉緑素はバクテリオクロフィル-c（略してBChl-c）と呼ばれる種類で、超分子構造には6種類の異なる構造モデルが提案されており、長い間決着していなかった。（図3）問題を解決するために、X線回折を含む多くの研究が行われてきたが、決定的証拠はなかった。

今回、超分子BChl-c中のMgについてNMR測定を行った結果、超分子BChl-cのMgには5配位と6配位の2種類が含まれている（図4）ことが判明した。従来は6配位Mgは存在しないとする学説が主流だった。このNMRの結果を説明できる構造は、6種類のモデルうち1種類（図3）だけなので、超分子BChl-cの構造問題はここに決着させることができた。

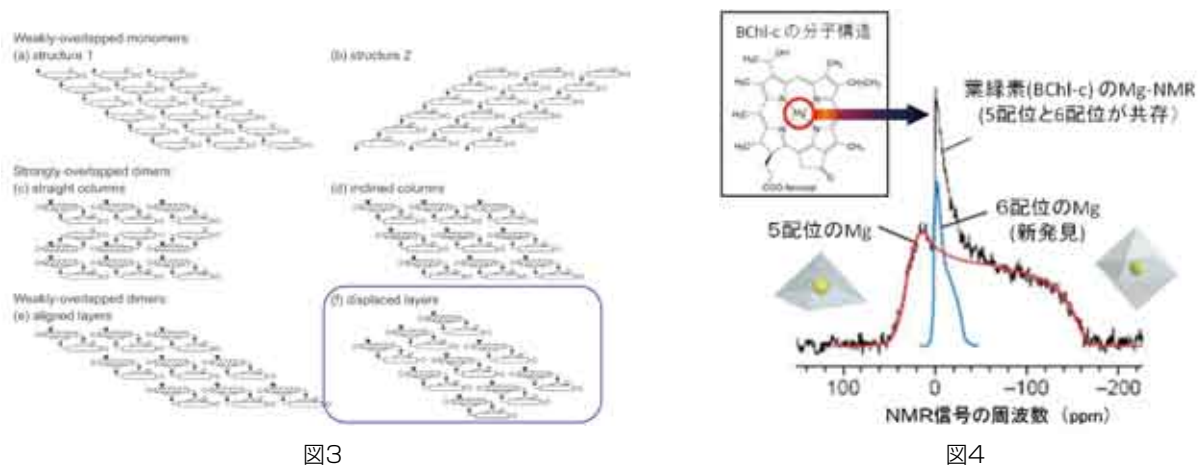


図3 葉緑素（BChl-c）の超分子構造として6種類のモデルが以前から提案されており、長い間決着していなかった。今回のMg-NMRの結果から青枠で示した構造が正しい答えであることが初めて分かった。

図4 葉緑素（BChl-c）のMg-NMR測定結果。葉緑素のMg信号が観測されたのはこれが世界初である。

発表文献

T.Shimizu,et.al.,Chem. Lett., **33** (2004) 1502.

Y.Kakitani,et.al., Biochemistry, **48** (2009) 74.

期待されるイノベーション

従来のNMRは医薬品や食品などの分野でしか貢献してこなかったが、超20Tの強磁場を用いることによって四極子核という新しいターゲット集団が分析可能になるので、無機物、特に非晶質材料の局所構造解析に光明を灯す新技術として貢献すると期待される。

お問い合わせ先

極限計測センター（旧：ナノ計測センター） 清水 禎
 ホームページ：NIMS homepage, <http://www.nims.go.jp/jpn>
 メールアドレス：shimizu.tadashi (@nims.go.jp)

4. 有機色素ナノファイバーにおける

■ 研究の背景と狙い

光回路は電気回路を超える高速・低損失な集積回路の構築が原理的に可能なため、マイクロプロセッサや通信機器への応用が期待されている。光集積回路の実現には、光をナノからミクロンの微小領域で操作・伝搬する技術の開発が不可欠である。本研究では、励起子ポラリトンと呼ばれる「物質の励起」と「光」が混合して生成した粒子が、有機色素ナノファイバー中を長距離伝搬する新現象を発見した。この現象を利用すると、サブミクロンスケールの微小領域で光を自在に操作することが可能になる。

■ 研究の内容

自己組織化による有機色素ナノファイバー

有機色素分子チアシアニン（図1）の水溶液を加熱後に自然冷却すると、分子の自己組織化現象により、ナノファイバーが生成されることを見出した。成長時間を変化させることで、長さを1—250 μm の範囲で制御して合成することができる。図2は基板に分散したナノファイバーの電子顕微鏡写真である。ナノファイバーは幅400—700nm、高さ100—200nmの長方形の断面を持ち、表面は非常に平坦である。

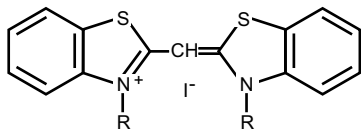


図1 チアシアニン

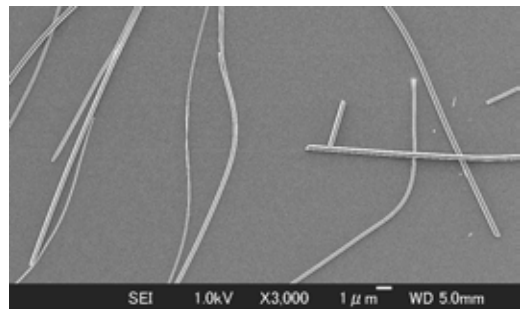


図2 ナノファイバーの電子顕微鏡写真

ナノファイバーは光ファイバー？

図3aはガラス基板に分散させたナノファイバーの蛍光顕微鏡画像である。同じナノファイバーの一点にレーザー光（波長405nm）を照射して測定した蛍光顕微鏡画像を図3bに示す。ファイバーの両端に強い発光（波長500—700nm）が観測された。つまり、ナノファイバーはレーザー励起によって生じた自分自身の蛍光を伝搬する光ファイバーとして機能しているように見える。光の伝搬効率は非常に高く、ファイバーの全長に渡って伝搬してもほとんど損失が生じない。

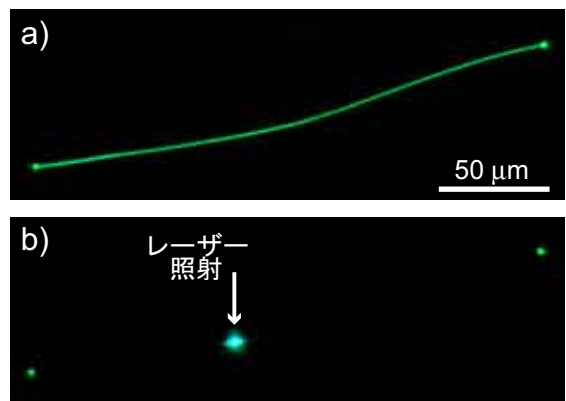


図3 a) ナノファイバーの蛍光顕微鏡画像。
b) ナノファイバーの一点（矢印）をレーザー励起して測定した蛍光顕微鏡画像。

励起子ポラリトン伝搬の発見

■ 主な成果

光ファイバーではない—励起子ポラリトンの伝搬

ところがナノファイバーの光伝搬を詳しく調べてみると、ナノファイバーを単純な光ファイバーと考えると説明できない現象が観測された。例えば、ナノファイバーをサブミクロンの曲率半径で折り曲げても、僅かな損失しか生じずに光が伝わる。通常的光ファイバーは、コアとクラッドの屈折率差により、光が境界面で全反射を繰り返すことで伝搬する（図4a）。このため、光ファイバーをミクロンの曲率半径で折り曲げると、全反射条件が満たされなくなり、光が漏れ出して大きな損失を生じる。したがって、ナノファイバーの光伝搬メカニズムは、光ファイバーとは全く異なる。

ナノファイバーの光伝搬特性を詳細に解析したところ、非常に特異なメカニズムが明らかになった。ナノファイバーが光励起されると励起子ポラリトン（分子の励起と光の混合粒子）が生成されファイバー中を伝搬し、ファイバー端に到達すると光に変換される（図4b）。励起子ポラリトンは分子と強く結合して伝搬するため、ナノファイバーをサブミクロンの曲率で折り曲げても、ほとんど漏れ出すことなく端まで伝わる。励起子ポラリトンが物質中を室温で長距離伝搬する現象が見つかったのはこれが初めてである。この現象を利用すれば、光信号を極微小領域で操作することができ、新しい原理に基づいた光回路の高度な集積化が可能になる。

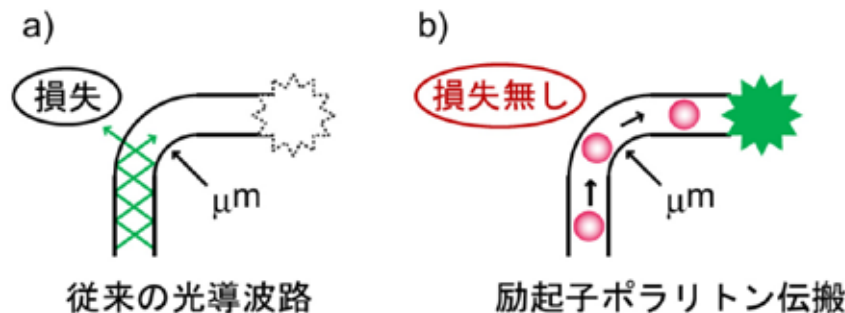


図4 a) 光ファイバー。b) ナノファイバー中の励起子ポラリトン伝搬。

発表文献

- 1) K. Takazawa, J. Inoue, K. Mitsuishi and T. Takamasu : Phys. Rev. Lett. **105** (2010) 067401 (Highlighted in Nature Photonics 4, 664 (2010)).
- 2) K. Takazawa : Chem. Phys. Lett. **452** (2008) 168.
- 3) K. Takazawa, Y. Kitahama, Y. Kimura and G. Kido : Nano Lett. **5** (2005) 1293.
- 4) 特許登録第 4431686 号

期待されるイノベーション

有機色素ナノファイバー中の励起子ポラリトン伝搬を利用すると、光信号をサブミクロンの極微小領域で操作することが可能になる。光集積回路の配線材料としての応用が期待できる。

お問い合わせ先

先端フォトニクス材料ユニット (旧: 量子ドットセンター) 高澤 健
 ホームページ: NIMS homepage, <http://www.nims.go.jp/jpn>
 メールアドレス: takazawa.ken@nims.go.jp

5. 蛍光体分散LED用ガラスの作製

■ 研究の背景と狙い

発光ダイオードでは蛍光体の発光を用いて様々な色を形成しており、光源の高出力化に伴って、蛍光体を耐熱性の高い材料中に分散させることが必要になってきた。このような背景にもとづいて、本研究では、ガラスを対象として、黄色蛍光体として知られる $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON:En}^{2+}$ 蛍光体を均一に分散できるガラスの作製を目指した。

■ 研究の内容

白色発光ダイオード（LED）においては、図1に示すように媒質中に分散された黄色蛍光体が青色LEDによって露光され、発光される黄色蛍光と合わさって白色を得ている。通常、媒質としては低温での加工性がよい、シリコン樹脂などが用いられている。近年、青色LEDの出力の増加に伴い、樹脂が先に劣化してしまうという問題があった。蛍光体をガラス中に分散することによって、より高出力の青色LEDに対しても長期間劣化しない蛍光体分散材の開発を行った。

1. 熔融法によるガラス作製

ガラスは粉末を 1000°C 以上の高温で溶解させたものを急冷して、固化させることによって得られる。この方法は熔融法として知られている。蛍光体の失活を防ぐために、低融点で熔融できるガラスを中心に組成探索を行った。窓ガラスなどほとんどのガラスでは SiO_2 を含むガラスであり、 1500°C 付近で熔融される。本研究では、低融点ガラスとして、 B_2O_3 系ガラス、 TeO_2 系ガラスについての検討を行った。これらの原料を蛍光体を入れずに 1000°C 以上で熔融し、ガラスを形成する。その後、粉碎し蛍光体を添加し、再度短時間、低温で熔融を行った。熔融温度で流し出し、蛍光体分散ガラスを得た。

2. ゾル-ゲル法によるガラスの作製

より低温でガラスを作製する方法として、ゾル-ゲル法が知られている。ゾル-ゲル法では、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ のように金属原子にアルコキシ基が結合した金属アルコキシドを溶液中で加水分解、縮重合反応することによって Si-O-Si のような金属-酸素結合が形成される。それによって溶液の粘度が増加し、ゾル→ゲル状態を経て、固化することが知られている。ゾル-ゲル法は溶液による反応であり、簡便に蛍光体粉末を分散させることができることから、ゲル化する前に蛍光体の添加を行った。得られたゲルを焼結することによって、蛍光体分散ガラスを得た。

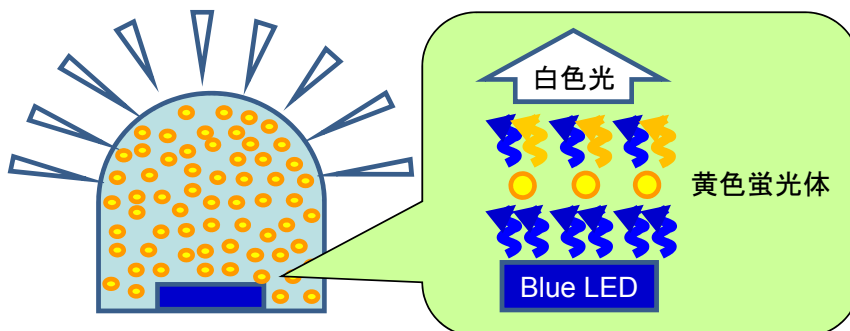
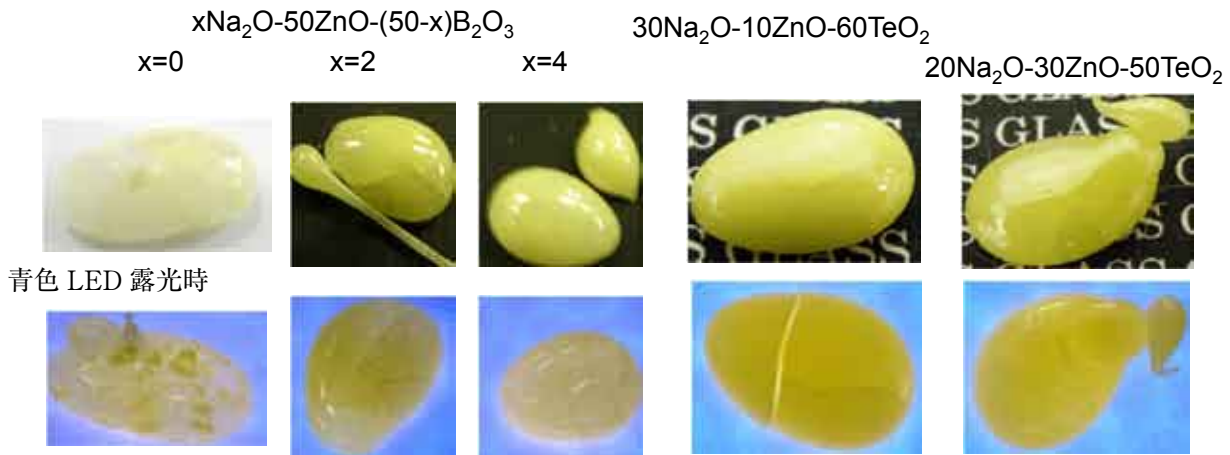


図1 白色LEDの概略図

■ 主な成果

1. 熔融法により得られたガラス



ガラス組成の最適化、熔融温度の検討によって、蛍光体が分散したガラスの作製に成功した。特に TeO_2 系ガラスにおいては、蛍光体がガラス内部で均一に光っている様子が確認された。

2. ゼル-ゲル法により得られたガラス

乾燥条件に注意することによって数 cm の大きなシリカガラス中に蛍光体を均一に分散することに成功した。蛍光体の添加量、厚さによって色度を調節することで、白色に近い発光を示すガラスの作製に成功した。



発表文献

- 1) H. Segawa, H. Yoshimizu, N. Hirotsaki and S. Inoue : Sci. Technol. Adv. Mater. **12** (2011) 034407.
- 2) H. Segawa, S. Ogata, N. Hirotsaki, S. Inoue, T. Shimizu, M. Tansho, S. Ohki and K. Deguchi : Opt. Mater. **33** (2010) 170.
- 3) 特願 2011-020298、特願 2010-027112.

期待されるイノベーション

白色 LED へ適用することによって長時間劣化しない LED の開発が期待できる。
他の蛍光体への応用することで様々な蛍光体デバイスへ応用可能

お問い合わせ先

光・電子材料ユニット (旧: ナノスケール物質萌芽ラボ) 瀬川浩代
ホームページ: NIMS homepage, <http://www.nims.go.jp/jpn>
メールアドレス: SEGAWA.Hiroyo@nims.go.jp

6. 六方晶窒化ホウ素遠紫外線発光デバイスで

■ 研究の背景と狙い

遠紫外線発光デバイスは、光触媒による環境汚染物質の分解処理法の光源や、病院・食品加工・上下水道の殺菌用光源など幅広い分野での利用が期待されている。現在、遠紫外線発光デバイスには主に水銀ランプが利用されているが、水銀は人体や環境に及ぼす影響が甚大であり、欧州連合においてはRoHS指令などで厳に規制されている物質である。このため、水銀ランプに換わる環境にやさしい遠紫外線発光デバイスの開発が求められている。

■ 研究の内容

これまで物質・材料研究機構では、ダイヤモンドや立方晶窒化ホウ素（cBN）などのワイドバンドギャップ半導体物質の新規探索およびデバイス材料開発において、世界に先駆けた先導的研究が行われている。一連の本研究においても、2006年に世界で初めて六方晶窒化ホウ素（hBN）の高輝度遠紫外発光特性を見出してから、この新しい特性を活かしたワイドバンドギャップ材料の応用研究開発を進めてきた。hBNは、無害の物質であり化学的および熱的に安定な性質を持ち、耐熱・絶縁材料などに一般的に使われてきた材料であるが、遠紫外領域（波長200nm近辺）での光学特性は結晶試料の不完全性（不純物・欠陥）などの理由により、それまでまったく明らかにされておらず、また研究対象としてほとんど関心を持たれていなかった。しかし本研究以後、新しい発光素材、基板材料などとしてにわかに注目を集めている。

今回、本研究グループは、双葉電子工業（株）開発研究所と共同でhBN発光層を電子線源で励起することにより、波長220nmをピークとするコンパクトな単色遠紫外発光素子を試作し（図1～3）、発光素子の殺菌能力について確認を行った。

遠紫外線発光デバイスの発光材料には、物質・材料研究機構にて作製した高純度hBN単結晶粉末を使用した。電子線源には双葉電子工業（株）の表示デバイス用平面カソードを使用しているため、大面積での均一な発光が可能である（図1、図2）。このような電子線励起方式は、発光材料を変更することで可視光領域からX線領域まで幅広いエネルギー帯の光を放出できることが特徴である。また、発光ダイオードなどの点光源と異なり、面発光光源であるために、この波長帯で要求の高い一様な大面積の照射用途に最適である。

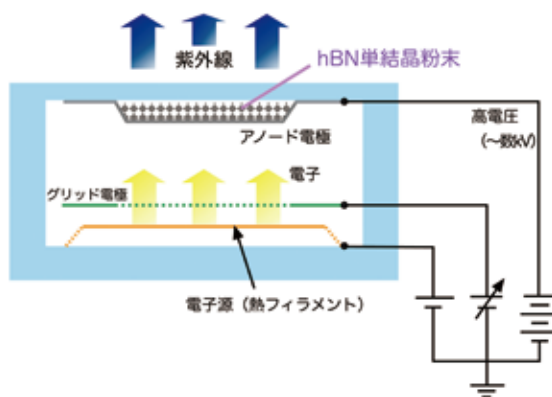


図1 遠紫外発光デバイスの構造模式図



図2 動作時の発光デバイス 発光面積：12×20mm

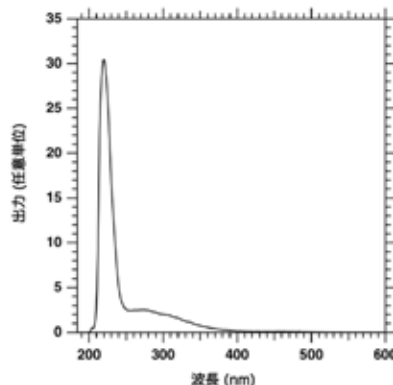


図3 出力スペクトルの一例 ピーク波長220nm

■ 主な成果

今回の試験に使用した遠紫外線発光デバイスは、hBNの結晶性改善、デバイス構造・駆動条件の変更により、2009年9月に $0.7\text{mW}/\text{cm}^2$ だった素子直上での出力強度を $2.0\text{mW}/\text{cm}^2$ まで向上させている。実際の殺菌試験では、 $1.5\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線強度で行った。(図4)

殺菌試験は、黄色ぶどう球菌 0.01ml を塗布・乾燥したホールライドグラスに、 10mm の距離から、任意の時間(0、1、5、10、60、300秒)紫外線を照射した(図4)。その後、標準寒天培地を用いた混釈平板培養法(35°C 、2日)にて菌を培養し、生菌数の測定を行った。

試験の結果、60秒の照射時間にて99.99%以上の殺菌能力があることを確認した。(図5、図6)

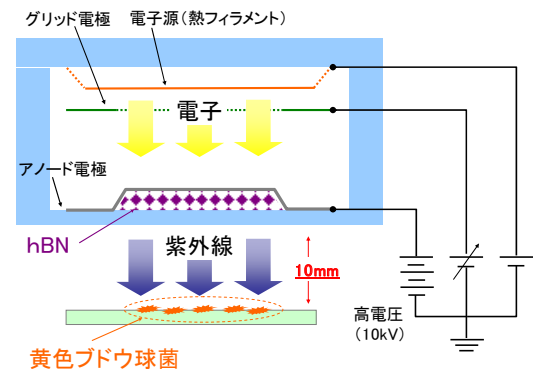


図4 紫外線の照射条件

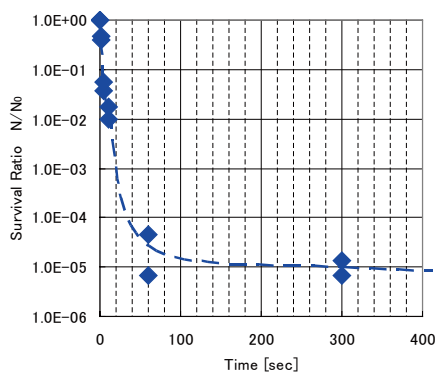


図5 殺菌試験結果 (生存率)

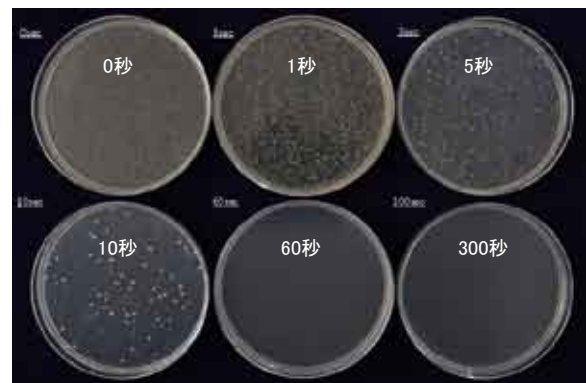


図6 培養の結果 (写真内時間表示は紫外線照射時間)

発表文献

- 1) K. Watanabe, T. Taniguchi, T. Niiyama, K. Miya and M. Taniguchi : Nat. Photonics 3, 591 (2009).
- 2) 渡邊賢司：技術総合誌 OHM 2月号 (2010) 8.
- 3) 日刊工業新聞、化学工業日報 2010年10月27日記事

期待されるイノベーション

高効率遠紫外発光素子開発により、光触媒による環境汚染物質の分解処理法の光源や、病院や食品加工などで用いられる殺菌用水銀ランプの置換えによる省エネ化および無水銀化など多種多様な応用分野が期待されている。本研究により hBN を用いた紫外線発光デバイスが、殺菌デバイスとなりうる可能性を見出した。昨今、欧州連合の RoHS 指令に例を見るような環境配慮型水銀レス紫外発光デバイスへの要請はますます重要性を増している。このような社会的要請を背景に、発光材料の特性及びデバイス構造の改善により本試作素子のさらなる高効率化、長寿命化を図り、環境にやさしく使いやすい紫外線発光デバイスを目指す。

お問い合わせ先

光・電子材料ユニット (旧：光材料センター) 渡邊賢司
 ホームページ： http://www.nims.go.jp/units/u_optical-electronic/index.html
 メールアドレス： WATANABE.Kenji.AML@nims.go.jp
 先端材料プロセスユニット (旧：ナノスケール物質萌芽ラボ) 谷口 尚
 メールアドレス： TANIGUCHI.takashi@nims.go.jp

7. 新規強磁性ホイスラー合金による

■ 研究の背景と狙い

デジタル家電製品の普及により、膨大なデータが一般家庭やデータセンターで保存されるようになってきている。爆発的に増加する情報量に対応するために、大容量ストレージの最も重要な担い手であるハードディスクドライブ（HDD）には記録密度の更なる高度化が求められている。それを実現するために、HDDの再生ヘッドの高性能化が必要である。本研究では、新しい高スピン偏極率強磁性材料を探索し、それを使って高出力の面直電流型（CPP）巨大磁気抵抗（GMR）素子を開発した。

■ 研究の内容と成果

HDDの高性能化には、磁気情報を保存する媒体の高密度化と、磁気情報を読み取る磁気センサーの高性能化が必要である。現行HDDで使われている再生ヘッド用磁気センサーは絶縁体のMgOをトンネルバリアとするトンネル型磁気抵抗（TMR）素子であるが、1テラビット平方インチ（Tbpsi）超の再生ヘッドに必要なとされる低抵抗の磁気センサーの実現が難しい。一方で、GMR素子は全ての層が金属で構成されるので、容易に素子抵抗を下げるができるが、一般的な強磁性材料を用いた面直電流（CPP）-GMR素子のMR出力は $2 \text{ m}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ 程度であった。本研究ではスピン偏極率の高い強磁性材料を開発し、その材料を用いて $10 \text{ m}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ に近い高出力のCPP-GMR素子の開発に成功した。

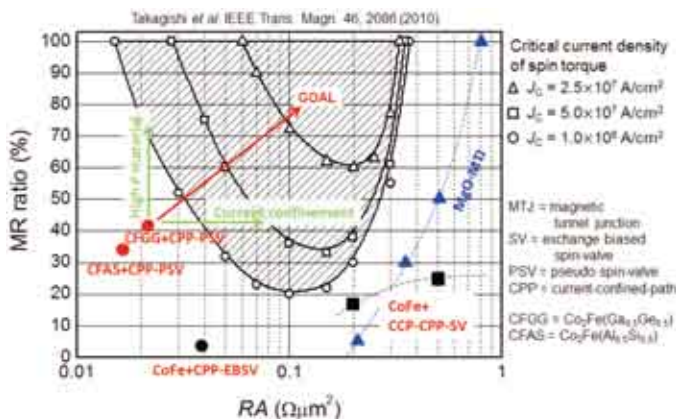


図1 テラビット級HDDで求められる再生ヘッドのMR出力と素子抵抗の関係。

1. 高スピン偏極率材料の探索

L_2 構造を持つ $\text{Co}_2(\text{Y,Z})$ 3元系ホイスラー合金は、一般にキュリー点が高く、いくつかの合金は100%のスピン偏極率を持つハーフメタルと予測されている。このことから、Co基ホイスラー合金はスピントロニクス素子で必要な高スピン偏極電流源として注目されてきたが、薄膜で L_2 規則構造を得ることは難しく、実際にはスピン偏極率は60%程度となる。より高いスピン偏極率を実現するためには、 $\text{Co}_2(\text{Y,Z})$ 合金のY原子やZ原子を第4元素で置き換えて、薄膜で高い L_2 規則度を実現できるような組成や、フェルミ面が少数スピンのバンドギャップの中心に位置するようなフェルミ面チューニング等が必要であった。そのためには、さまざまな合金を試作し、そのスピン偏極率を迅速に測定する必要がある。我々は、点接触アンドレーフ反射測定により、迅速に電流のスピン偏極率を測定することにより、系統的な4元系ホイスラー合金探索を行い、表1に示すようないくつかの合金系で70%程度のスピン偏極率が得られることを見出した。

表1 新規高スピン偏極率材料

| Quaternary alloys | P |
|--|----|
| $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ge}_{0.75}\text{Ga}_{0.25})$ | 74 |
| $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})$ | 72 |
| $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25})$ | 70 |
| $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$ | 69 |
| $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.02}\text{Fe}_{0.98})\text{Ga}$ | 67 |
| $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{GeSn})$ | 67 |
| $\text{Co}_2(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})\text{Sn}$ | 65 |
| $(\text{CoFe})_2\text{MnGe}$ | 65 |
| $\text{Co}_2(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{Ga}$ | 65 |
| $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.02}\text{Fe}_{0.98})\text{Si}$ | 65 |
| $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{TiSn})$ | 64 |
| $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})$ | 63 |
| $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x})$ | 63 |
| $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{AlGa})$ | 63 |
| $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{SiGe})$ | 63 |
| $\text{Co}_2(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{Si}$ | 61 |
| $\text{Co}_2(\text{CrFe})\text{Al}$ | 60 |
| $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{0.5})$ | 60 |
| $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{0.5}\text{Si}_{0.5})$ | 60 |

面直電流巨大磁気抵抗

これらの新規探索合金を強磁性層、Ag をスペーサ層とする CPP-GMR を試作し、 $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ge}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})$ 合金を用いた CPP-GMR で世界最高の MR 比 41.7% と高い MR 出力 $9.5 \text{ m}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ を実現した。

2. 高スピン偏極率材料を用いた CPP-GMR 素子

新たに開発した $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ge}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})$ 合金 (CFGG) と Ag をスペーサ層として CPP-GMR 素子の作製を行った。膜構成は MgO(001) 単結晶基板上に下から Cr(10)/Ag(100)/CFGG(12)/Ag(5)/CFGG(12)/Ag(5)/Ru(8) であり、括弧内の数字は膜厚を示し単位は nm である。すべての層は室温で成膜をしているが、下部電極の Ag 成膜後に表面平坦化のために 300°C で、すべての層を作製した後に CFGG の規則化のために 500°C で熱処理を行っている。

図 2 に素子の HAADF (high-angle annular dark field) 像を示す。CFGG と Ag はエピタキシャル成長しており、それらの界面は急峻であることがわかる。また逆フーリエ変換像からは、上下 CFGG とともに B2 構造であり、上部 CFGG と Ag の界面には (Fe,Ga,Ge) 面が、下部 CFGG と Ag の界面には Co 面が接触しており、特定の面が Ag 層と接触しているわけではないことがわかる。

図 3 に、この素子の室温と 10 K での磁気抵抗曲線を示す。磁場の印加により上下の CFGG 層の磁化反転が起こり、上下 CFGG の磁化が反平行状態を実現したときに磁気抵抗が高くなる。室温で、 $\text{MR} = 41.7\%$ 、 $\Delta\text{RA} = 9.5 \text{ m}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ 、10K で $\text{MR} = 129.1\%$ 、 $\Delta\text{RA} = 26.4 \text{ m}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ と世界で最高の値を得た。室温でのスピン偏極率は 77% 以上と見積もられ、高い MR は強磁性電極である CFGG の高スピン偏極率に起因することが明らかとなった。

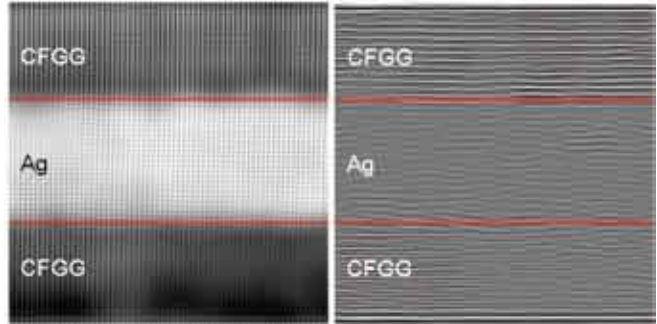


図2 CFGGとAgを用いたCPP-GMR素子の断面のHAADF像と逆フーリエ変換像。

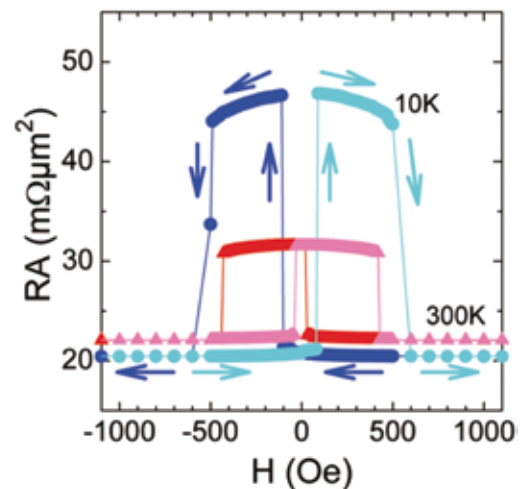


図3 CFGGとAgを用いたCPP-GMR素子の300 Kと10 Kでの磁気抵抗曲線。

発表文献

- 1) Y.K. Takahashi, A. Srinivasan, B. Varaprasad, N. Hase, T.M. Nakatani, S. Kasai, T. Furubayashi, and K. Hono : Appl. Phys. Lett **98** (2011) 152501.
- 2) 「 Co_2Fe 基ホイスラー合金とそれを用いたスピントロニクス素子」高橋有紀子 他 8 名、特願 2011-002410

期待されるイノベーション

開発された CPP-GMR 素子は、1 テラビット級 HDD で求められる再生ヘッドの MR 出力と素子抵抗を満たしている。今後、さらに素子の最適化を行うことにより、2Tbpsi 級 HDD の再生磁気センサーとして必要な性能 (図 1 参照) を満たすものと期待される。

お問い合わせ先

磁性材料ユニット (旧: 磁性材料センター) 高橋有紀子 宝野和博
 ホームページ: NIMS homepage, <http://www.nims.go.jp/jpn>
 メールアドレス: takahashi.yukiko@nims.go.jp, kazuhiko.hono@nims.go.jp

8. 水晶波長変換デバイスで波長193nm

■ 研究の背景と狙い

半導体の超微細加工や眼科角膜治療では真空紫外光が使用されており（図1）、希ガスとハロゲンガスをを用いた波長193nmのエキシマレーザーが用いられている。この波長においてレーザーが固体材料のみで実現できれば、装置を大幅に小型化でき、メンテナンス不要な真空紫外光源が実現できる。

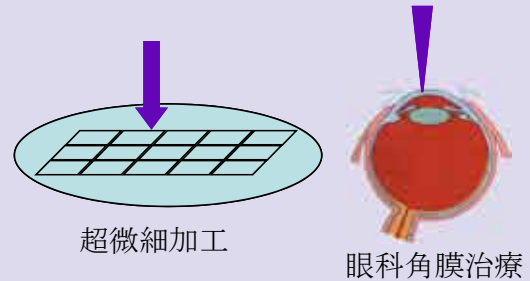


図1 真空紫外レーザーの応用例

■ 研究の内容

物材機構では、分極反転を構造化して機能を発現させる「分極反転デバイス¹⁾」を創製し、多様な波長変換デバイスを実現してきている。しかし、従来の強誘電体系波長変換材料では波長260nm以下の光を吸収するため、紫外波長変換で波長300nmが限界であった。

他方、水晶は宝石・工業用結晶として長い歴史を有し資源として豊富に入手できるため、光学フィルターやクォーツ時計に使われている。光学的に透明度が高く、紫外150nmまで透明な材料であり、波長変換が実現できれば良好な特性が期待できる。真空紫外への変換のためには周期10 μm 以下の微細な極性反転構造が要求されるが（図2）、これらの極造は精密な応力・温度制御を要求し実現が極めて困難であった。

今回の研究では応力を選択的に印加することで常誘電体（自発分極をもたない材料）である水晶にツイン構造を形成して極性反転構造を作製する独自の方法を用いた。微細周期ツインが水晶に形成できれば、波長386nmのレーザー光を入射して波長193nm光へ変換でき、安価な赤外レーザーからの直線的連続波長変換によって真空紫外光を得ることができる（右頁下図²⁾。ツインを形成するために要求される応力は水晶の結晶角度によって異なり、図3のように結晶角度を大きくすると低下させることができる。他方、波長変換デバイスとしての効率は角度に伴い低下するため、小さい結晶角が有利である。これらを踏まえてデバイス設計では、結晶角を5度として応力低下と効率維持を両立させ、応力印加による微細ツインの作製に挑戦した。

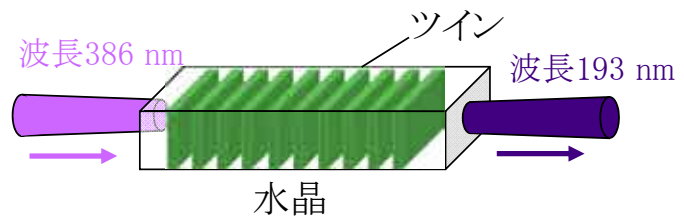


図2 極性反転水晶波長変換デバイス

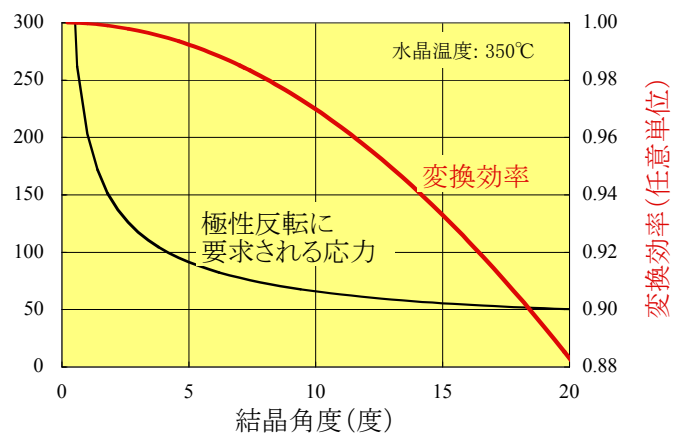


図3 結晶方位と応力・変換効率の関係

真空紫外光を発生

■ 主な成果

水晶に選択的に応力を印加するために、結晶表面に周期 $9.6\mu\text{m}$ でドライエッチングによる段差加工を施した。ヒーターブロックで昇温しながらピストンで数 100MPa (メガパスカル) を加圧し、高温で選択的にツインを生成させた。これまでの研究でツイン構造が微細になるといったん形成されたツインが応力の解放時に消失することが知られており、ツインの安定化が課題となっていた。

そこで今回応力印加状態を継続できる特殊なモジュールを形成し (図4)、微細ツイン構造の安定化を実現した。a) 水晶及びモジュール部品を高温に熱する、b) 応力を印加して周期ツインを作製する、c) モジュール部品をスクリューで固定し (図4 青矢印) 応力を継続的に印加してツインを安定化させる、の段階的のプロセスをとっている。周期 $9.6\mu\text{m}$ のツイン構造を作製し応力保持モジュールで安定したデバイスを得た³⁾。

この波長変換モジュールにパルス紫外レーザー光を入射し、極性反転構造による第二高調波発生で真空紫外 193nm 光の発生を確認した (図5)。極性反転構造を用いた波長変換としては最短波長であり、真空紫外光の発生は世界で初めてである。超微細加工用半導体露光装置、眼科用角膜治療装置、を事業とする民間2社との共同研究であり、御協力に感謝を申し上げます。なお本研究は「日経新聞社が選ぶ2010年技術トレンド調査」において12位に選出され、産独連携の成功例としてとりあげられた⁴⁾。

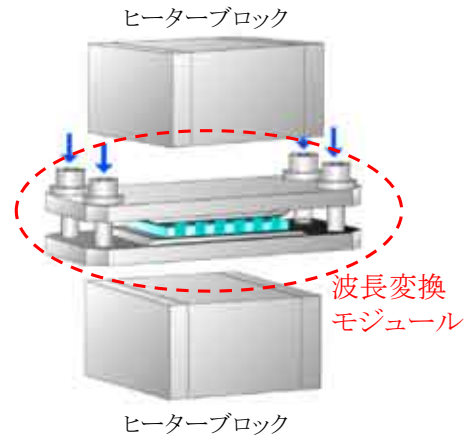


図4 波長変換モジュール

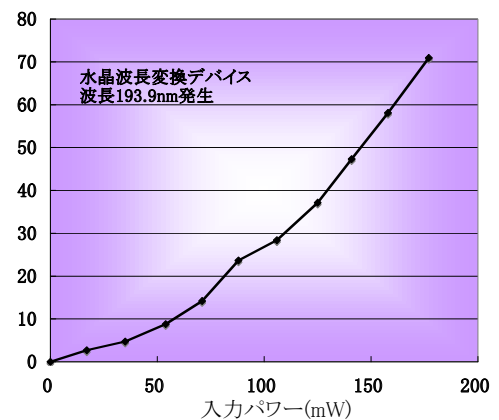


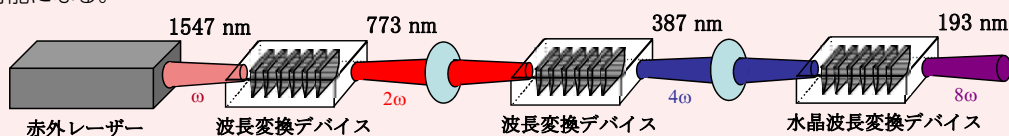
図5 193nmへの波長変換特性

発表文献

- 1) 宮澤信太郎、栗村直編：「分極反転デバイスの基礎と応用」オプトロニクス社 (2006)。
- 2) 栗村直：光アライアンス 4 (2005) 180。
- 3) M. Harada, M. Adachi, K. Muramatsu, M. Ueda, S. Kurimura et al. : Proc. of SPIE 7917 (2011) 791709.
- 4) 日経産業新聞 2011.1.24、11面

期待されるイノベーション

固体波長変換デバイスで光源を大幅に小型化できるため、レーザーポインタ形状の真空紫外光源が可能になり、様々な装置への組込が可能になる。



お問い合わせ先

光・電子材料ユニット (旧：光材料センター) 栗村 直
 ホームページ：NIMS homepage, <http://www.nims.go.jp/fcg/kurimura>
 メールアドレス：kurimura.sunao@nims.go.jp

9. 新しい表面処理技術を拓く樹脂被覆型

■ 研究の背景と狙い

近年、ナノ材料の開発が盛んであるが、製造後に大気腐食による劣化が大きな問題となっている。一方、化学反応特性に着目したナノ材料はこれまでに見られない。本研究では、金属ナノ粒子の表面に樹脂被覆を行わない、大気腐食劣化を抑制する。さらに、樹脂被覆率を変化させることにより、化学反応速度を制御した革新的金属ナノ材料を創製する。

■ 研究の内容

(1) 樹脂被覆型金属ナノ粒子材料の創製

金属ナノ粒子（直径 100 ~ 500 nm）の表面に 10 nm 程度厚さの樹脂を被覆する技術を確認した（図 1）。これは、樹脂の重合反応を希釈液から金属ナノ粒子表面だけに起こさせることにより達成させる。これまで、ナノ材料の製造後に大気腐食による劣化が大きな問題となっていたが、本技術により、ナノ材料を大気中で長期保存することが可能となり、ナノ材料の品質向上が飛躍的に高まった。

(2) 反応速度を制御した革新的金属ナノ材料

上記のナノ材料において、表面樹脂の被覆率を定量的に変化させて、化学反応速度を制御した革新的金属ナノ材料を創製した。ここで、樹脂の厚さが一定であるので、被覆率は、樹脂の被覆重量（wt%）で定義できる。図 2 は、0.5Mol の NaOH 溶液中で、本ナノ材料の水素発生量（化学反応特性）を求めたものである。樹脂被覆量を変化させることにより、ナノ粒子の反応速度を制御することが可能であることが示される。このように、耐食性元素を構造材料表面に供給する金属粒子のアイデアは以前にもあったが、反応速度を制御できる、つまり徐放性を持つ金属ナノ材料の開発は、本研究が初めてであり、特許を提出した。

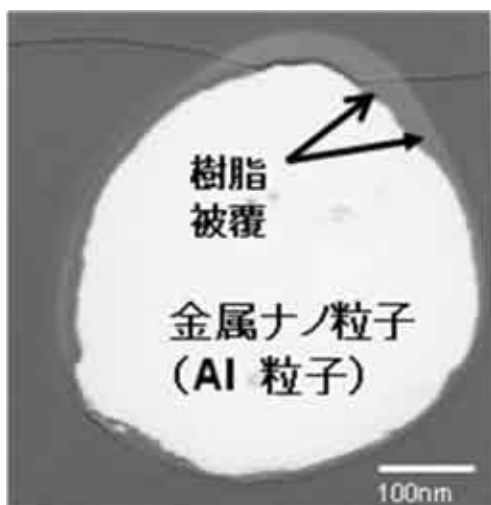


図1 樹脂被覆金属ナノ粒子材料

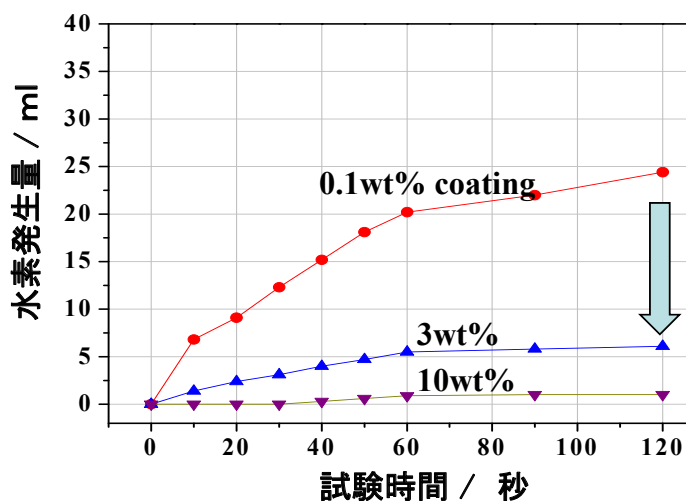


図2 樹脂被覆金属ナノ材料の化学反応特性
樹脂被覆量（wt%）を変化させてナノ粒子の反応速度を制御可能

■ 主な成果

【ナノ金属粒子を利用した表面処理への応用】

金属粒子は、ナノレベルに微小化させると、表面積が驚異的に増加し、化学反応速度を爆発的に増加させることが可能である。これを利用して、ナノ金属粒子を表面処理における耐食性向上粒子として用いることを検討している。

図3は、エポキシ塗装において、ナノ Al 粒子を添加し、腐食抵抗 (Rct) を求めたものである。腐食試験時間が経過するにつれて、ナノ Al 粒子を添加したエポキシ塗装材の Rct が高くなっており、耐食性が向上している。

さらに、長期的な耐食効果の維持は、樹脂被覆型金属粒子を用いて徐放性を付与することにより達成させていく。

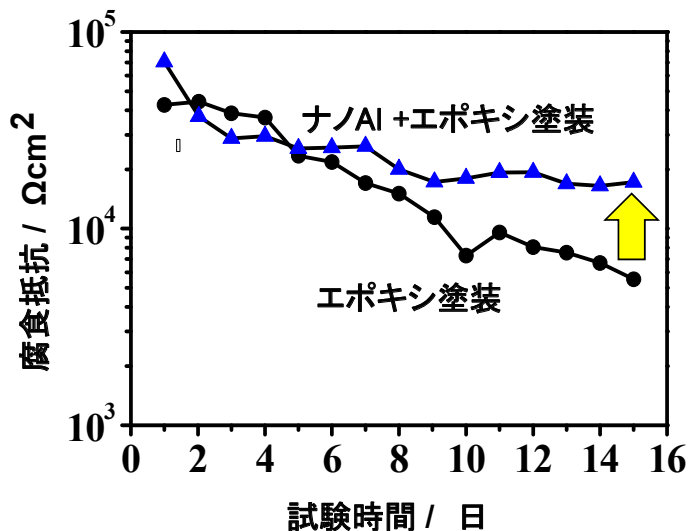


図3 ナノ金属を利用した表面処理 (塗装材の腐食試験結果)
ナノ金属添加により塗装材の腐食抵抗が高くなり、耐食性向上を達成

発表文献

- 1) 特願 2009-066210
- 2) T. Nishimura, Corrosion Science, **52** (2010) 3609-3614.
- 3) 西村俊弥, 日本金属学会誌, **73** (2009) 81-87.
- 4) T. Nishimura, Corrosion Science, **50** (2008) 1306-1312.
- 5) T. Nishimura, Sci. Technol. Adv. Mater. **9** (2008) 013005.

期待されるイノベーション

- (1) 表面処理分野における耐食性微粒子としての応用
- (2) 化学反応速度を制御した金属ナノ粒子としての展開

お問い合わせ先

元素戦略材料センター (旧: 新構造材料センター) 西村俊弥
ホームページ: NIMS homepage, <http://www.nims.go.jp/jpn>
メールアドレス: NISHIMURA.Toshiyasu@nims.go.jp

10. 金属/酸化物へテロ界面を利用した燃料電池用

■ 研究の背景と狙い

災害に強い社会を作り、くわえて、環境問題やエネルギー問題の解決を目指すために、これまでの中央集約的な電力供給体制から、独立電源社会形成に資する材料開発が、強く求められている。この問題を解決するために、燃料電池が有望視されているが、その高性能化には、電極材料の高性能化、高機能性電極界面の創製が必要である。本研究では、その場観察やその他の解析技術を活用して得たデータをもとに、金属と酸化物間のへテロ界面の機能を高め、燃料電池の高性能化を行うことを目的とした。

■ 研究の内容

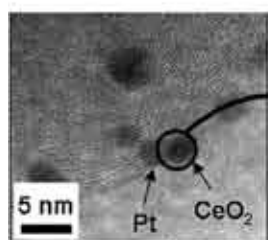
1. 従来の研究と本研究の特徴：

燃料と空気から電気をつくる燃料電池の高性能化のためには、カソード側において酸素を還元しプロトンと反応させて水にかえ（4電子酸化還元反応）、アノード側では一酸化炭素（CO）共存下においても水素をプロトンにかえる、高性能電極の提案が求められている。

従来の燃料電池用電極材料の研究では、金属と酸化物界面の機能に関しては、十分に議論がなされてこなかった。しかし、こうしたへテロ界面を活用した電極機能設計が可能になれば、高分子形燃料電池では、電極の高性能化に加えて、電極活物質の酸性水溶液中への溶出の抑制・長寿命化への対策が可能になる。さらに、酸化物形燃料電池内では、こうした電極活物質と酸化物の界面が、電極性能の低下や燃料電池デバイス全体の性能低下の原因にもなることから、金属・酸化物へテロ界面の高機能化は重要な課題である。

これまでの金属・酸化物界面は、図1のように、ナノ粒子間の界面を利用するものであったが、本研究では、酸性電解質溶液中における電気化学的前処理を行うことで、白金（Pt）微粒子表面を、非晶質状態のセリア（ CeO_x ）膜で覆う形の界面を作製し、この界面のキャラクタリゼーションと、電極反応機構の解析を通して、へテロ界面を用いた高性能燃料電池用電極の研究開発を実施した。

従来型



本研究

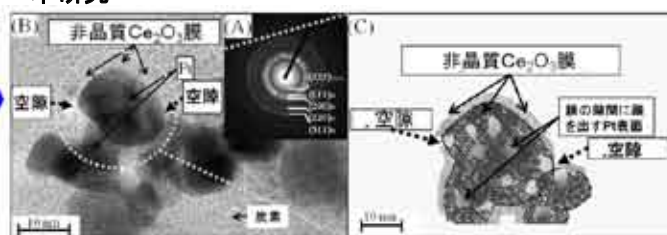


図1 従来型Pt・ CeO_x 界面と本研究におけるPt・ CeO_x 界面の比較。

2. へテロ界面機能解析手法の特徴：

電極界面機能は、燃料電池動作環境下において、電気化学測定を行いながら、詳細な解析を行うことが好ましい。

そこで、本研究において、Pt/ CeO_x ・カソードでは、図2に示す専用セルを用いて、放射光施設を活用した「その場 XAFS」観察を行うことで、電極反応機構の解析を行い、Pt/ CeO_x ・アノードの研究では、専用セルを用いた「その場 FT-IR 観察」を行い、燃料電池動作環境において、Pt 表面上に吸着した CO 分子の脱離機構解析に取り組んだ。

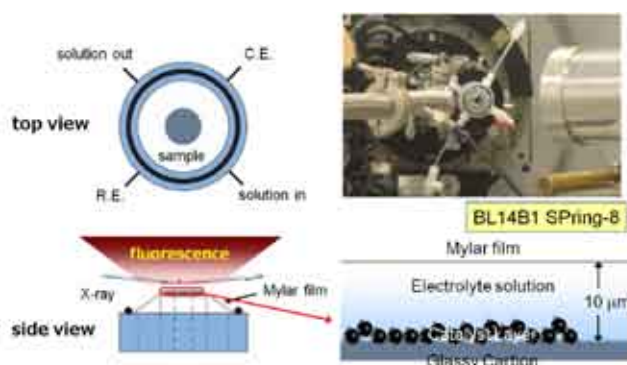


図2 その場XAFS観察装置とその概要。

高性能カソード及びアノード材料開発

■ 主な成果

Pt-CeO_x を、カソードとして用いた場合、図3(A)に示すように、燃料電池の出力性能は向上し、この電極をアノードとして用いると、CO 耐性の改善(図3(B))が確認された。また、これらの電極材料の界面を、放射光施設内の光電子分光装置を用いて分析したところ、Pt-O-Ce 結合が、界面に存在することも分かった。

これらの結果は、電極活物質である Pt 表面上に酸化物とのヘテロ界面を形成させ、カソード又はアノードとして用いることで、大きく燃料電池性能を改善することが、可能であることを示している。

この理由を考察する目的で、その場 XAFS 観察を行った結果を図4に示す。電気化学測定(図4(A))からは、Pt-CeO_x 電極上では、プロトンの脱離と吸着のピークは観察されるものの、Pt 表面の酸化と還元のプローク強度が極めて小さくなった。一方、Pt のホワイトライン強度の比較から、Pt/C では、カソード環境下で Pt 表面が酸化されやすいものの、Pt-CeO_x では、CeO_x が Pt の身代わりに酸化されることで(図4(D))、Pt 表面の酸化の程度が少なく(図4(B)と(C))なり、高いカソード活性が得られたと考察した。

アノードにおいて、CO 耐性が改善された(図3(B))理由については、現在、その場 FT-IR を用いて、ヘテロ界面の機能を精査中であり、これらの結果をもとに、革新的高性能電極材料の開発への道が開かれると期待される。

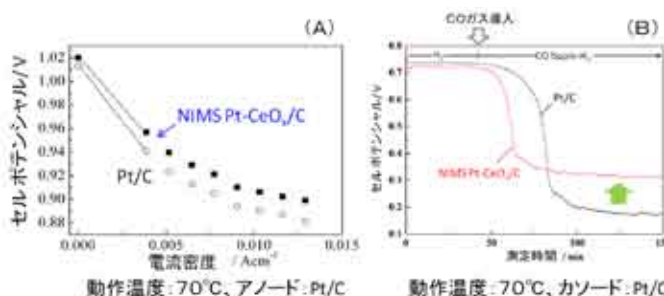


図3 燃料電池出力特性に与えるカソード (A) 及びアノード (B) の影響。

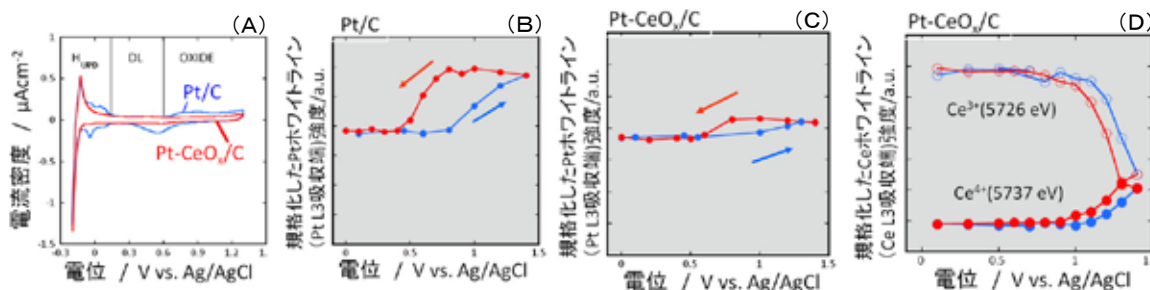


図4 放射光施設を利用したその場XAFS観察結果。

発表文献

- 1) K. Fugane, T. Mori, K. Uosaki, et al. : *Electrochim. Acta*, **56** (2011) 3874.
- 2) D.R.Ou, T. Mori, et al., *Langmuir*, **27** (2011) 3859./ M.Takahashi, T.Mori, et al., *J.Mater.Res.*, **21** (2006) 2314. など
- 3) 産経新聞全国版, 2006年3月6日科学欄 及び MRS Bull. **32** (2007) 528. Research topics 欄における紹介.
- 4) 特開 2006-529286, 特開 2007-216867, 特開 2009-289949, 特開 2010-192026, 特許 USP-7563394.

期待されるイノベーション

本研究の燃料電池用材料は、各家庭用、各オフィスビル用独立電源として、または、将来の20軒から30軒程度のローカルグリッド用独立電源用材料としての活用が期待される。

お問い合わせ先

GREEN電池分野¹(旧:燃料電池材料センター²) 森 利之^{1,2} 魚崎浩平¹
 ホームページ: NIMS homepage, <http://www.nims.go.jp/jpn>
 メールアドレス: MORI.Toshiyuki@nims.go.jp, UOSAKI.Kohei@nims.go.jp

11. 超磁歪効果の起源を発見

■ 研究の背景と狙い

超磁歪材料は通常の磁歪材料より 100 倍も大きな磁歪効果を示し、様々なセンサやアクチュエータに使われているが、その起源が明らかでないため、超磁歪材料の探索の方向性が見えず、経験頼りの状況となっていた。そこで、強磁性体の磁氣的異相境界に着目して、大きな磁歪効果を示す原因を解明し、新材料開発の指針を得ることを目指した。

■ 研究の内容

磁歪材料は、磁場を加えると変形し、逆に力を加えると磁場を発生するようなスマート材料である。応答性が高く、非接触で磁場制御が可能のため、様々なセンサやアクチュエータ、さらに、超音波発生、振動吸収とエネルギー変換素子への応用が期待されている。現在、宇宙天体望遠鏡のデバイス、磁歪ポンプ、振動子、ソナー音響トモグラフィ、パネルスピーカなどに使われ、用途がさらに広がりつつある。

全ての強磁性材料は磁歪効果を持つため「磁歪材料」とも言えるが、殆どのは大磁場下でも僅か百万分の 1 から十万分の 1 程度しか変形しない。従って、これらの材料は磁歪材料として使用できない状況である。実用の磁歪材料に対する要求は、小さい磁場下で大きく変形することである（つまり、高感度を有すること）が、この条件を満たす磁歪材料はほとんど無い。

1970 年代に Terfenol-D（つまり $(\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7})\text{Fe}_2$ ）で代表される“超磁歪材料”が発見された。これは通常の磁歪材料より 100 倍も大きな磁歪効果を示すだけでなく、小さな磁場でも大磁歪を示すがそれ以来、Terfenol-D を超える超磁歪材料がなく、磁歪応用の大半は Terfenol-D に限定されている。

しかし、超磁歪に関して、なぜ小さな磁場で 100 倍もの大きな磁歪が発生できるのか、は 30 年経った今も解明されていない。故に、超磁歪材料の探索の方向性が見えず、経験頼りの状況で、高価な Terfenol-D に対抗できる低コストの超磁歪材料の開発の目処が立っていなかった。

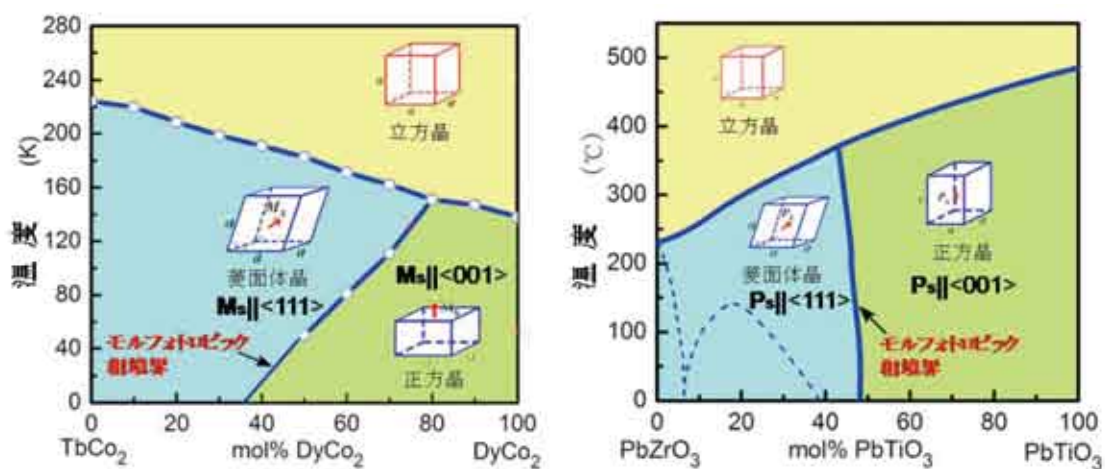


図1 強磁性材料 $\text{TbCo}_2\text{-DyCo}_2$ の状態図(左)と強誘電材料PZTの状態図(右)の類似性及び共通特徴を持つモルフォトロピック相境界(矢印)。強磁性のモルフォトロピック相境界は磁気・結晶構造の異相境界であり、強誘電体のモルフォトロピック相境界は電気分極・結晶構造の異相境界である。

超磁歪と大きな圧電効果は類似原理に基づく

■ 主な成果

我々は、大型放射光施設（SPring-8）の高角度分解能粉末 X 線回折装置を用いて、強磁性体の磁氣的異相境界は同時に構造的異相境界、つまり「モルフォトロピック相境界」であることを世界で初めて発見した。この発見により磁性分野の常識「結晶構造は磁性状態に依存しない」という説を覆すとともに「強磁性モルフォトロピック相境界」が、強誘電体に見られる「強誘電モルフォトロピック相境界」と同一に理解できるようになった。

また、稀土類強磁性合金 $TbCo_2-DyCo_2$ の相境界組成において鉄の磁歪効果より 100 倍大きな超磁歪効果を発見。強誘電体の相境界組成における最大圧電効果と本質的に同じ現象であることを示した。この研究により、超磁歪効果の起源は「モルフォトロピック相境界において磁気・格子の不安定性」と解釈され、強誘電・圧電材料 PZT などの大圧電効果と同様に理解することができた。

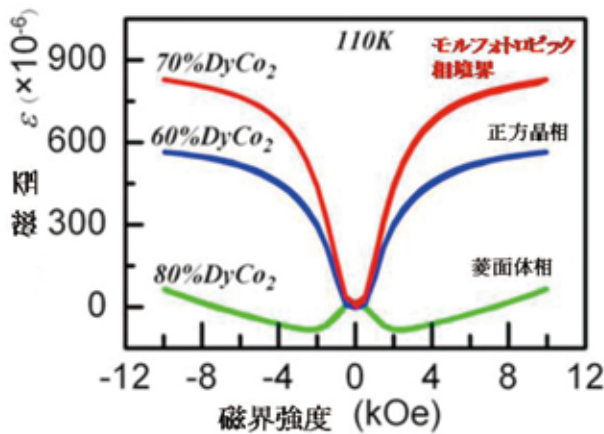


図2 モルフォトロピック相境界において磁歪が最大 (800×10^{-6} 或いは 800 PPM 以上) になり、鉄の磁歪の 100 倍に及ぶ超磁歪が得られた。

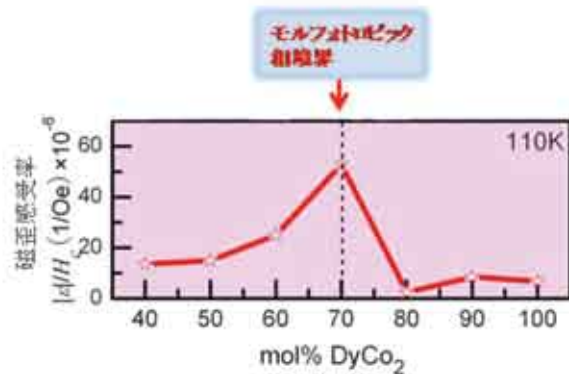


図3 モルフォトロピック相境界組成において磁歪感受率（つまり磁歪の感度）は境界を離れた組成より 3~6 倍大きい。

発表文献

Sen Yang, Huixin Bao, Chao Zhou, Yu Wang, Xiaobing Ren, Yoshitaka Matsushita, Yoshio Katsuya, Masahiko Tanaka, Keisuke Kobayashi, Xiaoping Song, Jianrong Gao, Phys. Rev. Lett., **104**, 197201 (2010).

期待されるイノベーション

今回の研究成果によって、磁性分野の常識であった「結晶構造は磁性状態に依存しない」という概念を覆すと共に、超磁歪効果の起源を解明し、強誘電材料の高い圧電効果の起源を統一的に理解できた。この新しい知見は今後の超磁歪材料の探索に指針を与え、Terfenol-D を代替できる新規低コストの超磁歪材料の発見に繋がることが期待される。また、これにより超磁歪材料の応用の拡大と普及に拍車をかける可能性をも秘めている。

お問い合わせ先

センサ材料センター 任 曉兵
 ホームページ：NIMS homepage <http://www.nims.go.jp/ferroic/>
 メールアドレス：ren.xiaobing@nims.go.jp

トピックス 低炭素化材料設計・創製

目的

近年、二酸化炭素排出量の削減（低炭素化）は、世界各国の喫緊の課題となっている。平成 21 年度の文部科学省補正予算により、低炭素化研究ネットワーク基盤整備事業が時宜を得て開始された。本事業では、低炭素化につながる種々の研究分野で、先進的且つ独創的な技術シーズを保有する 15 の大学・独法研究機関（サテライト拠点）とそれらの研究を支援する 3 つのハブ拠点からなる低炭素研究ネットワーク（LCnet）を構築し、各サテライト拠点における研究を加速推進することを目標としている。NIMS は「低炭素化材料設計・創製ハブ拠点」として、様々な材料の創製並びに合成、加工、評価、設計を積極的に支援すると共に、全 18 拠点間の研究協力、情報交換、人的交流などのネットワーク機能の推進においてもハブ拠点としての役割を果たすことを使命としている。

拠点の概要

具体的には、エネルギー再生（創エネルギー）及び省エネルギーを高効率で実現する革新的な物質・材料の開発が求められている。NIMS は LCnet のハブ拠点として、最先端の物質・材料創製装置群 28 点を整備し、日本全国に展開する 15 のサテライト拠点を始め、国内の低炭素化に関わる研究を積極的に支援する。支援内容には、技術相談から共同研究まで、様々な形態を揃え、利用者の要望に応じていく。更に、NIMS ハブ拠点は、低炭素研究ネットワーク全体のコーディネーターとして、東京大学 環境材料・先端ナノ計測ハブ拠点、京都大学 次世代低炭素ナノデバイス創製ハブ拠点と共に、全 18 拠点の研究ネットワーク化を推進していく。

本拠点が担う役割は、大きくふたつに区分できる。一つは、サテライト拠点などが開発した新材料の材料設計・創製研究を支援して実用化を加速すること（研究支援）。他の一つは、装置の共用をスムーズに行い拠点間の連携を活性化するなど、国策として設置するネットワークの機能を最大限発揮できるような運営に協力することである（ネットワークのコーディネーション）。図 1 に NIMS ハブ拠点が、サテライト拠点に提供する材料設計・創製ハブとしての二つの役割（研究支援、ネットワークのコーディネーション）をまとめた概略図を示す。NIMS ハブ拠点は、サテライト拠点からなるネットワーク以外の外部に対しても、必要に応じて支援、連携活動を展開し、低炭素社会に向けたナノテク・材料研究の日本における先導的役割を果たす。



図 1 低炭素化材料設計・創製ハブ拠点の役割をまとめた概略図

ハブ拠点

拠点の体制

図2に、低炭素化材料設計・創製ハブ拠点の組織図を示す。潮田理事長・拠点長の基に、曾根理事・拠点マネージャーが全体を統括している。

更に小出副拠点マネージャーの基に低炭素研究ネットワーク運営室、材料創製・合成グループ、材料加工グループ、材料評価グループ、材料設計・シミュレーショングループが設置されている。

低炭素研究ネットワーク運営室は、鈴木室長および杉本研究コーディネーターを中心に事務局とLCnetのコーディネートを担当する。各4つのグループには森、小出、三谷、および広崎グループコーディネーターが配置され、各装置担当研究者・エンジニアへのコーディネート役を担っている。



図2 低炭素化材料設計・創製ハブ拠点の組織図

共用装置群の整備

表1に、低炭素化材料設計・創製ハブ拠点に整備した装置群28点を示す。平成22年度は、材料設計・創製拠点として活動するA. 材料創製・合成、B. 材料加工、C. 材料評価を実施するための28の装置群18億円の整備を完了した。また、共用・支援のための設備管理ウェブシステムの整備を含め、共用化体制が整備された。

表1 低炭素化材料設計・創製ハブ拠点に整備された28装置群リスト

| 材料創製・合成装置群(A装置群) | | | |
|---------------------------|-------|-------------|---------------------------------|
| 分類No. | 装置No. | 装置名称 | |
| 1 | A1 | NM-IF000001 | MBE量子井戸薄膜創製装置 |
| 2 | A2 | NM-IF000002 | 放電プラズマ焼結創製装置(高温、高パワー) |
| 3 | A3 | NM-IF000003 | 炭素系材料気相成長装置 |
| 4 | A4 | NM-IF000004 | 高純度窒化物気相成長装置 |
| 5 | A5 | SG-IF000005 | 磁性多元合金スパッタ装置 |
| 材料加工装置群(B装置群) | | | |
| 分類No. | 装置No. | 装置名称 | |
| 6 | B1 | SG-IF000006 | ナノミニチュレーション用電界放出形走査電子顕微鏡 |
| 7 | B2 | NM-IF000007 | 集束イオンビーム加工観察装置(FIB) |
| 8 | B3 | NM-IF000008 | 電子線描画装置 |
| 9 | B4 | NM-IF000009 | 微細組織三次元マルチスケール解析装置 |
| 10 | B5 | SG-IF000010 | 酸化膜ドライエッチング装置 |
| 11 | B6 | NM-IF000011 | 無損傷電子顕微鏡試料薄片化装置 |
| 物質・材料創製を補助する材料評価装置群(C装置群) | | | |
| 分類No. | 装置No. | 装置名称 | |
| 12 | C1 | SG-IF000012 | マイクロフォーカスX線CT装置 |
| 13 | C2 | NM-IF000013 | 単結晶X線構造解析装置 |
| 14 | C3 | NM-IF000014 | 顕微ラマン測定装置 |
| 15 | C4 | NM-IF000015 | 機能材料電子スピン共鳴装置 |
| 16 | C5 | NM-IF000016 | 温度変調型熱分析装置/熱重量-示差熱分析-質量分析同時測定装置 |
| 17 | C6 | SG-IF000017 | 極低温比熱・電気抵抗測定装置 |
| 18 | C7 | NM-IF000018 | パワーデバイスアナライザ |
| 19 | C8 | SG-IF000019 | 表面・界面物性解析装置 |
| 20 | C9 | SG-IF000020 | 飛行時間型二次イオン質量分析装置(TOF-SIMS) |
| 21 | C10 | SG-IF000021 | 実動環境対応ナノ物理分析TEM |
| 22 | C11 | NM-IF000022 | 蛍光体発光特性評価装置 |
| 23 | C12 | NM-IF000023 | ナノ材料評価用カソードルミネッセンス測定装置 |
| 24 | C13 | SG-IF000024 | 蛍光寿命測定装置 |
| 25 | C14 | SG-IF000025 | 走査型ヘリウムイオン顕微鏡 |
| 26 | C15 | SG-IF000026 | 3次元測定レーザー顕微鏡 |
| 27 | C16 | NM-IF000027 | 高圧ガス/蒸気吸着量測定システム |
| 28 | C17 | SG-IF000028 | 触針式表面形状測定器 |

お問い合わせ先

低炭素化材料設計・創製ハブ拠点 副拠点マネージャー 小出康夫
 ホームページ: http://www.nims.go.jp/low_carbon/
 メールアドレス: nims-hub@nims.go.jp

2010年度運営に関するデータ集

- 論文被引用数
- 常勤職員数の推移
- 特許出願・実施料収入の推移
- 外部資金等の獲得状況
- 科学研究費補助金の獲得推移
- 機構の組織（平成22年度末現在）

2010年度運営に関するデータ集

論文被引用数

論文被引用数ランキング (Materials Science)

国内

| 独法化前 (1996 - 2000) | | | 独法化後 (2006 - 2010) | | |
|-----------------------|-----------------------|-----------|-----------------------|--------------|-----------|
| Rank | Institution | Citations | Rank | Institution | Citations |
| 1 | マックスプランク研究所 | 4,886 | 1 | 中国科学院 | 39,709 |
| 2 | 東北大学 | 3,990 | 2 | マックスプランク研究所 | 16,217 |
| 3 | カリフォルニア大学 サンタバーバラ校 | 3,204 | 3 | シンガポール大学 | 10,730 |
| 4 | マサチューセッツ工科大学 | 3,095 | 4 | マサチューセッツ工科大学 | 10,725 |
| 5 | ロシア科学アカデミー | 3,026 | 5 | 物質・材料研究機構 | 10,335 |
| 6 | ケンブリッジ大学 | 2,570 | 6 | 清華大学 | 10,033 |
| 7 | 産業技術総合研究所 | 2,561 | 7 | 東北大学 | 9,698 |
| 8 | ペンシルバニア州立大学 | 2,517 | 8 | インド工科大学 | 8,277 |
| 9 | 京都大学 | 2,443 | 9 | ジョージア工科大学 | 8,171 |
| 10 | 大阪大学 | 2,370 | 10 | ノースウェスタン大学 | 8,080 |
| ... | ... | ... | | | |
| 31 | 金属材料技術研究所 無機材質研究所 | 1,570 | | | |

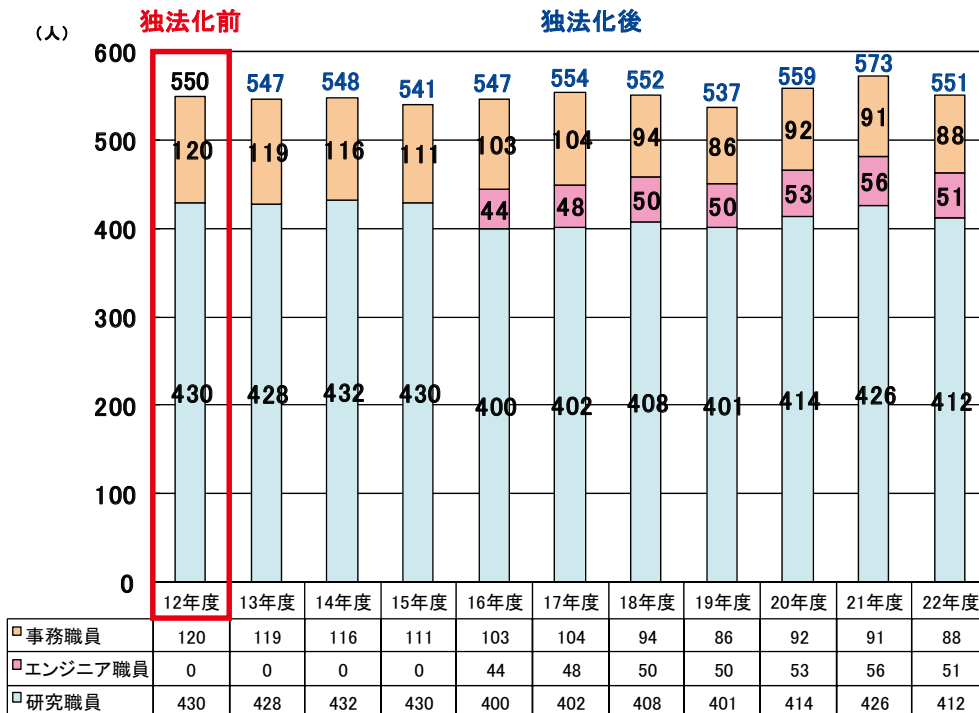
| 2006 - 2010 | | |
|-------------|-------------|-----------|
| Rank | Institution | Citations |
| 1 | 物材機構 | 10,335 |
| 2 | 東北大 | 9,698 |
| 3 | 産総研 | 7,606 |
| 4 | 大阪大 | 6,932 |
| 5 | 東京大 | 6,361 |
| 6 | JST | 5,436 |
| 7 | 京都大 | 5,301 |
| 8 | 東工大 | 5,008 |
| 9 | 九州大 | 3,505 |
| 10 | 北海道大 | 2,545 |

世界第5位・国内第1位

*本ランキングは、平成23年6月のトムソンサイエンティフィック社のESIデータベースをもとに作成

量から質への転換！！

常勤職員数の推移

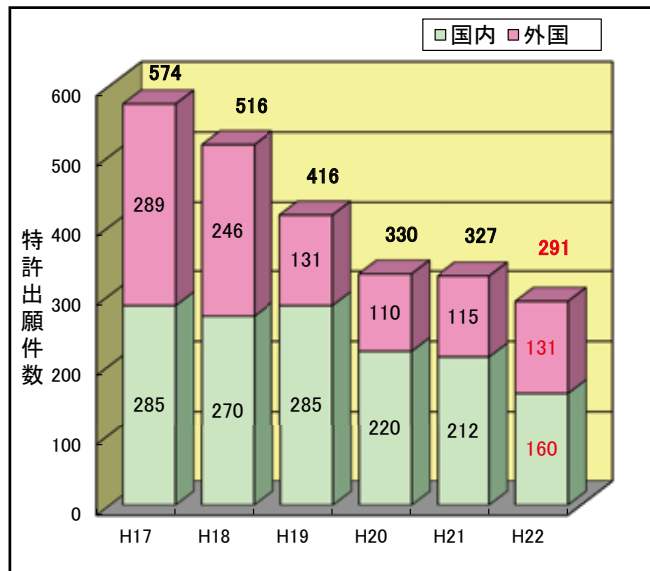


※各年度末の人数(役員は含まず)。

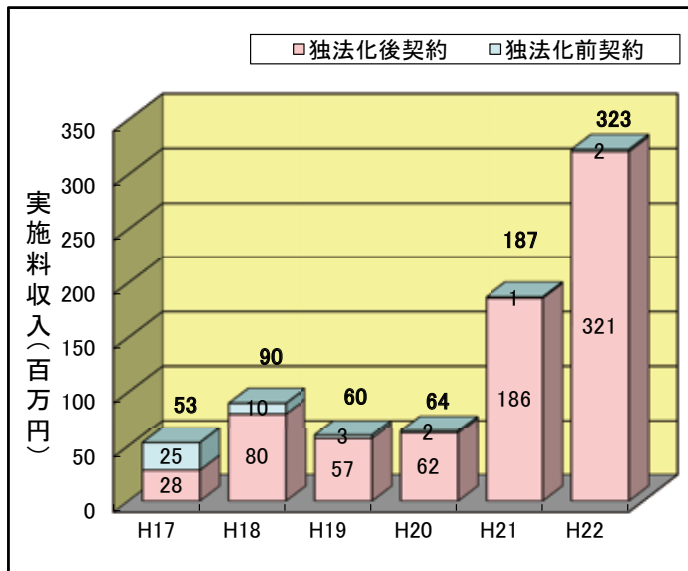
平成22年度の常勤職員数は平成23年3月31日現在の人数。

特許出願・実施料収入の推移

出願件数

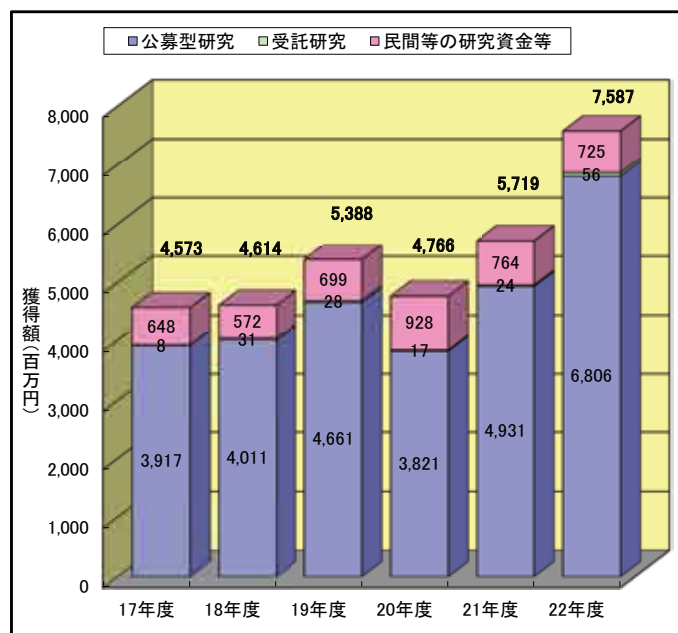


実施料収入

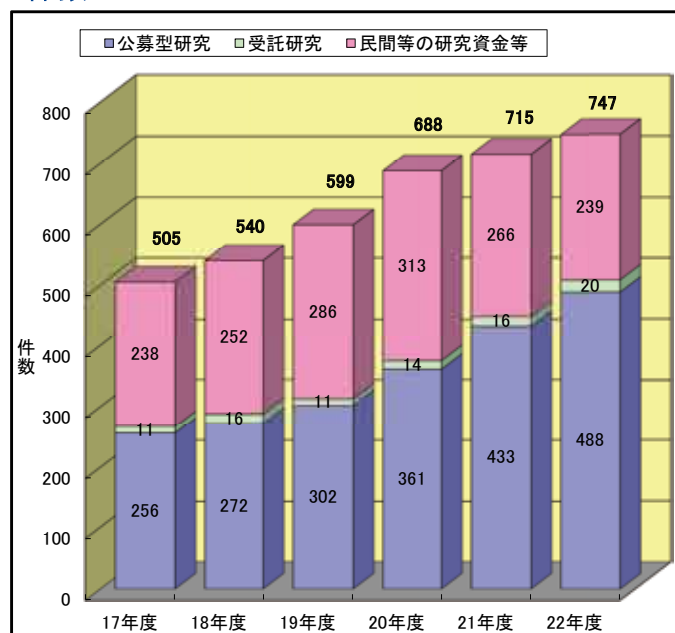


外部資金等の獲得状況

獲得額

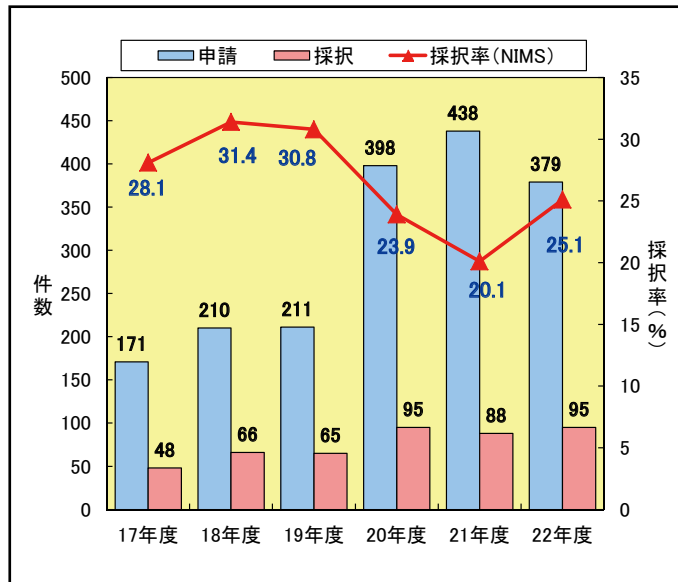


件数



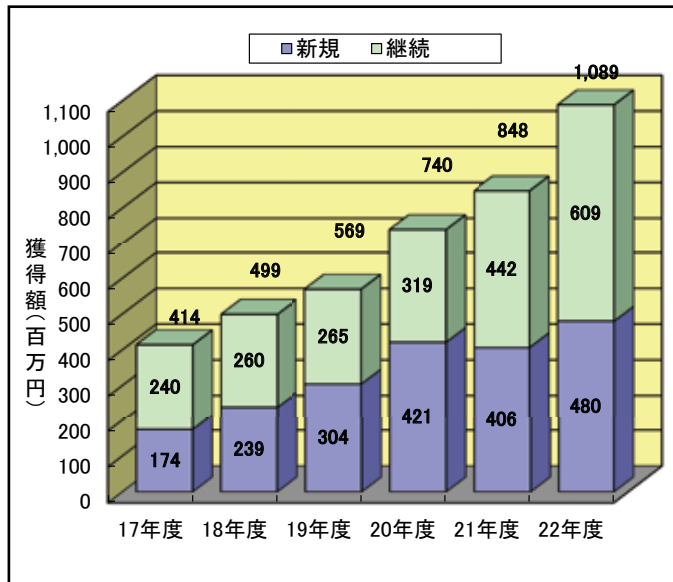
科学研究費補助金の獲得推移

申請・採択件数

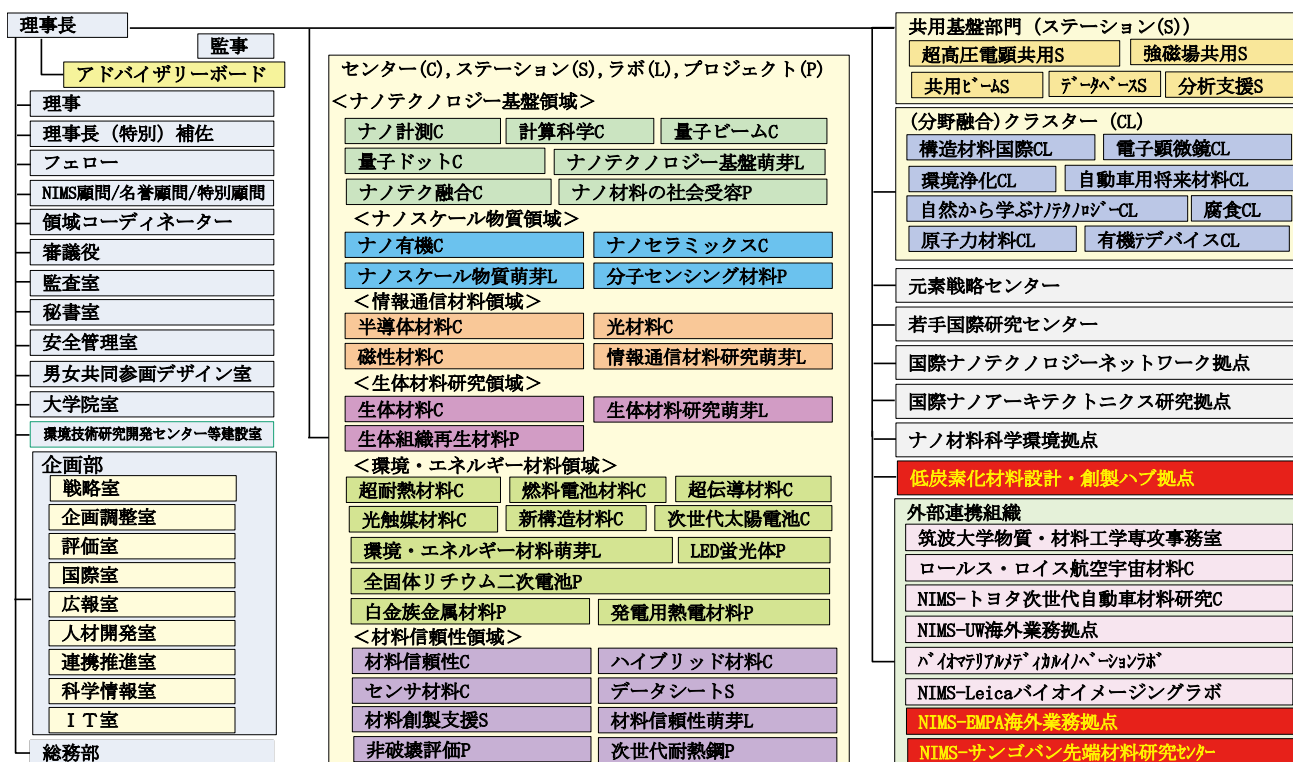


獲得額

(交付内定額)



機構の組織 (平成22年度末現在)



■ : 平成22年度新規

- ◆本書の複製権・翻訳権・上映権・譲渡権・公衆送信権（送信可能化権を含む）は、物質・材料研究機構が保有します。
- ◆本書に関するご意見・お問合せは下記担当までお願いいたします。

発行：独立行政法人 物質・材料研究機構

2011年7月1日発行

担当者：企画部門評価室／小野寺 秀博

〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

電話：029-859-2603

FAX：029-859-2201

E-mail：ONODERA.Hidehiro@nims.go.jp



物質・材料研究からイノベーションを目指して

