

# むきざい、NOW



科学技術庁 無機材質研究所

NIRIM National Institute for Research in Inorganic Materials JULY 1998

No.170

[特集]

## COE I期プロジェクト研究 の紹介

### CONTENTS

#### 特集 COE I期プロジェクト研究の紹介

- 1 COE I期で目指したもの
- 2 波を利用した超高压力実験
- 3 超高温高压の極限環境が目に見える
- 4 気相合成ダイヤモンド結晶中の極微量不純物の分析と反応制御による不純物制御
- 5 メカノケミカル反応を利用して超硬質材料c-BNを合成する試み
- 6 受賞コーナー
- 7 ニュース(無機材質研究所特別展)
- 7 編集後記

## COE I期で目指したもの

### 超常環境を利用した先端材料研究

10年計画で、当研究所を世界の指導的な研究所に育成しようとする「中核的研究拠点(COE)育成プロジェクト」の第1期(平成5年度~9年度)が終了しました。その結果、当研究所はCOE化に向けて大きく前進いたしました。

平成5年度から科学技術振興調整費によるCOE育成プロジェクトがスタートし、当研究所も対象研究機関の一つに選定されました。これは、国立研究所を10年計画でCOE化する、即ち、世界の指導的な研究所に育て上げようというプロジェクトです。そこで、当研究所では長年力を注いできました「超高压」、「超高温」、「超微細構造解析」の3分野をCOE化対象領域とし、これら3分野を有機的に連携させ、次世代先端材料研究分野においてCOE化を図ろうと計画しました。

現在、前半5年間が終わり、6年目に入っております。これを機会に、前半5年間の取り組みについてお話します。まず、COEとは何かと言うことですが、本プロジェクトを推進した科学技術会議政策委員会によりますと、「明確な長期ビジョンの下で基礎研究を重点的に行い、世界に高く評価され、優秀な頭脳を世界から惹き付ける研究機関」とあります。そのためには、優秀な人材と世界的レベルの施設・設備、それに、それらを十二分に活かすことのできる支援体制と研究マネジメントを持つことが必要で、その結果、優れた研究成果が持続的に発信され、COEと言い得る研究機関が生まれると言えます。

このような観点から、本プロジェクトでは設備費などの試験研究費だけでなく、非常勤職員の採用やシンポジウムの開催などいわゆるソフト面の充実にも力を注ぎました。



超高压カステーション  
総合研究官 山岡信夫

研究面では、3分野それぞれにプロジェクトを立てました。「超高压」は振興調整費が充当され、超高压カステーションを中心に「サブテラパスカル超高压力発生技術の開発と新高密度物質の合成」研究を行いました。

「超高温」と「超微細構造解析」は、それぞれ先端機能性材料研究センターと超微細構造解析ステーションが中心になって、当所が独自に立てた「機能性スーパーダイヤモンドプロジェクト」と「超微細構造解析プロジェクト」に取り組みました。

一方、非常勤職員(COEフェロー)として、国内外から博士研究員を5年間で延べ54名採用するなど、プロジェクト推進にはできる限り外部の人材を活用しました。また、毎年先端材料国際シンポジウムを開催し、活発な情報交換をするとともに、国内外の著名な研究者で構成される評価委員会を設け、研究計画、3年目の進捗状況、5年目の研究成果について評価を受けました。このような努力の結果、COE化に向けて大きく前進できたのではないかと考えております。



平成10年3月に開かれた「第5回無機材先端材料国際シンポジウム」の会場風景。完成したばかりの共同研究棟4階の大会議室で開かれた

# 波を利用した高圧力実験

## 衝撃圧縮状態観察装置の開発



超高压カステーション  
主任研究官 小林敬道

非常に特殊な超高压状態を物質に与えることができる衝撃圧縮法を用いて新しい物質の高圧合成や衝撃圧縮により引き起こされる高圧相転移、またそのメカニズムなどを研究します。衝撃圧縮状態を観察するための一つの方法としてレーザー分光法を用い物質の構造が衝撃圧縮過程において変化する様子をその場観察します。

衝撃圧縮は急峻な圧力上昇を伴い100万分の1秒程度の間、数百万気圧という超高压力を試料内に発生できる特殊な高圧発生法です。試料物質の音速以上に加速した飛翔体をその試料に衝突させると試料内に超音速の圧力波（衝撃波）が発生します。衝撃波が通過すると一瞬にして物質は高圧高温状態になり常圧（外気圧）に戻るまでのわずかな時間だけ高圧高温状態が持続します。

この急峻な圧力上昇と短い高圧力持続時間が衝撃圧縮の重要な特徴ですが、この特徴のために時間のかかる反応や構造変化を効率良く起こすことはできません。その反面通常の高圧発生法では実現されない特殊な状態（非平衡状態など）が衝撃圧縮過程で生成されることがあります。

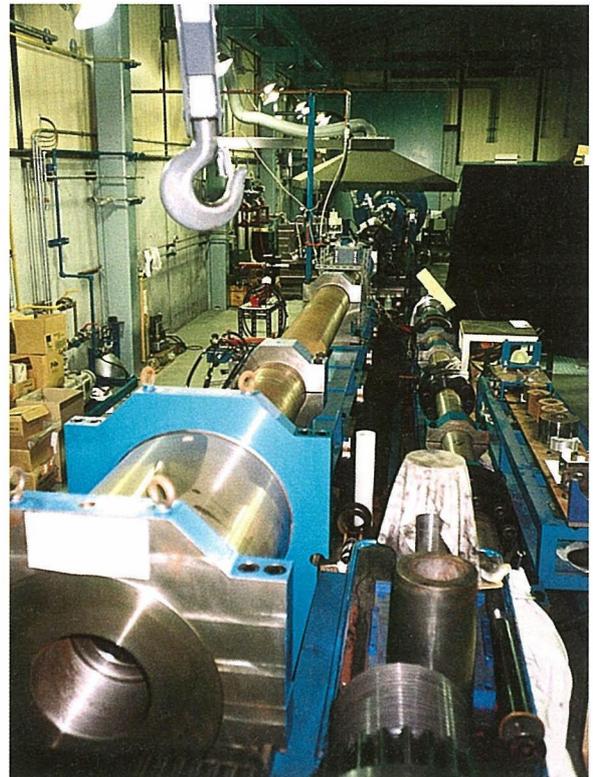
このような中間状態を詳しく知ることは衝撃圧縮法による合成や反応のメカニズムを理解する上で大変重要なことです。しかし、これまでの衝撃圧縮実験では衝撃圧縮後の試料を回収して分析する方法が主に取られていたため衝撃圧縮されている瞬間の物質に何が起きているのか調べる実験はあまり行われて来ませんでした。

衝撃圧縮過程における物質の構造変化をその場観察する方法の一つとして我々はレーザー分光法（蛍光及びラマン分光法）を用います。衝撃圧縮されている瞬間を狙って物質にレーザー光を照射すると物質から色々な光が放出されたり散乱さ

れたりします。この光を分析すると衝撃圧縮する前の光とは異なっていることがわかります。この違いから衝撃圧縮状態にある物質の構造が衝撃圧縮される前の構造と比べてどのように違っているのか詳しく知ることができます。

このような方法によって衝撃圧縮の性質を微視的レベルで理解し通常の圧縮（静的圧縮）との違いを詳しく知ることは衝撃圧縮法を応用する上でも重要であると考えます。

当ステーションでは衝撃波を発生させるための飛翔体加速装置として一段式火薬銃および二段式軽ガス銃を用います。二段式軽ガス銃の外観を下に示しました。この装置により11グラム程の飛翔体を秒速6.5km程度まで加速することができます。



二段式軽ガス銃

# 超高温高压の極限環境が 目で見える

## レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル装置の開発



超高压カステーション  
研究員 遊佐 斉

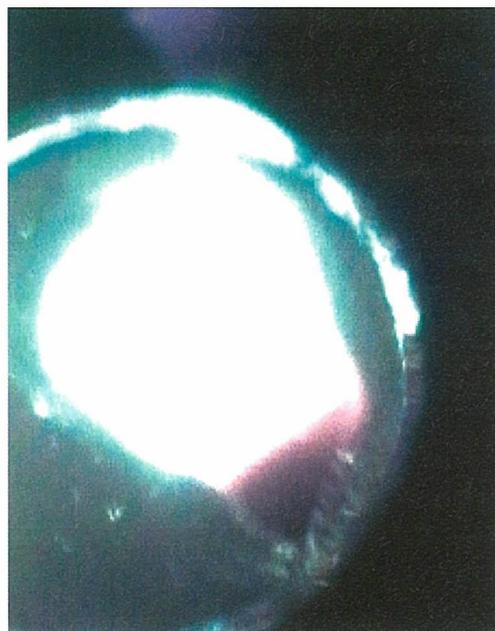
レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル装置では、超高压状態の試料を顕微鏡で観察しながらレーザーを照射します。それにより百万気圧をこえるような超高压下で数千度の高温を発生することも可能です。この装置により、今までにない材料合成環境を提供し、新規物質の創製を目指します。

ダイヤモンドアンビルセルは、すべての物質の中で最も硬いダイヤモンドを使った高压装置で、2つの互いに向き合うダイヤモンド(大きさは4分の1カラットほど)の間で試料を圧縮することにより超高压力を発生する装置です。その試料空間は数マイクロリットルと小さいのですが、大容量の高压プレスを大きく凌ぐ100万気圧(100ギガパスカル)以上もの高い圧力を発生することができます。さらに、ダイヤモンドは透明で光を透すことから、高压状態に置かれた試料に対してレーザーを照射することにより、数千度の超高温を発生することができます。この小さな装置で地球の中心に到達するほどの温度と圧力をカバーできます。無機材研ではCOEプロジェクトの一貫としてレーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル用に光学システムを開発し超高温高压合成研究をおこなっています。

レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセルの他の高压装置にはない大きな特徴としてあげられるものとしては高温高压状態の試料が直接、目で見えるという点があります。例えば、高温高压状態で、黒鉛がダイヤモンドに変換してゆくところが目の前で見えるところはちょっとした感動です。こういった特徴により、高温高压下の試料の状態を観察することができ、反応や融解といった変化を追跡し実験条件のすみやかなフィードバックが可能となります。また、窒素や水素、アルゴンといった気体も高压状態で

は固体となります。このような揮発性の物質も完全に試料室に封入することができます。例えば、十数万気圧、数千度という条件下で超臨界状態になった窒素とホウ素の反応により超硬物質の一つである立方晶窒化ホウ素を合成することも可能です。こういった、極限環境下での特殊な反応経路が利用できるということは従来からの高压合成法にない新しい手段のひとつといえます。また、ダイヤモンドの熱の伝導が非常に良いことから、高压下での超急冷実験も可能となります。実際に、窒素中に溶解した窒化ホウ素を急冷、再析出することにより、ナノチューブ構造をもつBNを生成することに成功しました。

このように様々な特色を持つレーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル装置を使って、レーザーによる高压下での光反応により新規な超硬物質の探索などの材料合成の研究を目指します。



超高压下でレーザー加熱され溶解している立方晶窒化ホウ素(大きさは約200ミクロン)

# 気相合成ダイヤモンド結晶中の極微量不純物の分析と反応制御による不純物制御

## 高品質ダイヤモンドの気相合成と不純物制御



先端機能性材料研究センター  
CRESTフェロー 坂口 勲

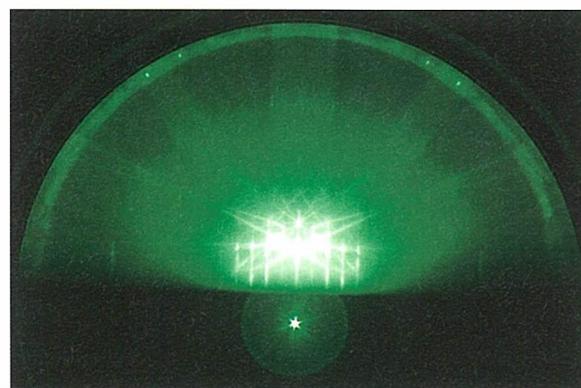
合成ダイヤモンド結晶はホウ素などをドーピングすることによって半導体としての性質を持ち、電気デバイスへの応用も期待されていますが、その一方で合成環境から意図しない不純物も取り込まれます。意図してドーピングする元素とともにこれら意図しない不純物の解析も、より高品質のダイヤモンド単結晶を合成するためには重要です。

ダイヤモンド中へのドーピング実験に関しては、かなり古くから実験が試みられており、これまで主に気相合成法により、種々の元素のダイヤモンド結晶中への添加が試みられています。当研究所においても、プラズマCVD法(化学反応を伴う堆積法)によりいくつかの元素のダイヤモンド結晶中への添加の実験を進めています。その中でも、ホウ素を微量添加したダイヤモンドは合成条件を最適化することで、高い結晶性ならびに表面平滑性を維持し、非常に高いホール移動度を示す良質のP型半導体にすることが可能になりました。表面の研磨が困難なダイヤモンドに関しては、結晶性が高いまま非常に平坦に合成できることは、応用上有意義であります。当研究所では、このようにして得られた表面が極めて平坦な、高品質の半導体ダイヤモンド表面を用いて、ダイヤモンド表面の反応機構の研究も進めています。現在のところ、ホウ素以外の添加によっては高品質の結晶合成はできていないのが現状であり、今後の課題であります。

ダイヤモンド気相合成では、成長時に合成環境から意図しない元素(不純物:水素やシリコン)も入り得ます。我々は中速イオン(10KeV程度)を用いた二次イオン質量分析(SIMS)および高速イオン(3MeV程度)を用いたラザフォード後方散乱分光法(RBS)、粒子線励起X線分光法(PIXES)によって、これらダイヤモンド中の不純物の分析と表面反応制御によるその混入制御に関する研究を行っています。ダイヤモンド薄膜合成に良く用いられるマイクロ波プラズマCVD法では、プラズマによりエッチングを

受けた反応容器(主に石英窓)からのシリコンの混入や反応ガス中の大部分を占める水素の混入が認められます。これらの不純物の混入は(111)面で成長したダイヤモンドで顕著です。新しく開発した温度独立制御型マイクロ波CVD装置の研究から、水素は高温でダイヤモンド中へ取り込まれやすく、成長速度が減少に転ずる約860度以上でもこの傾向に変化はありません。そして、新しい温度独立制御型マイクロ波CVD装置では合成条件を最適化(酸素添加なし)することで水素の混入を制御できるようになりました。従来型のマイクロ波CVDでは水素とシリコンが同時にダイヤモンド中に取り込まれます。これらの不純物も高温でダイヤモンド中によく取り込まれるようになります。これらを制御するには原料ガスに酸素を添加することが最も効果的です。酸素はダイヤモンド中に取り込まれることなく(SIMSの検出限界以下)、水素やシリコンの混入を抑えます。この結晶中の微量の水素の分析に関しては、所内共同研究者である第4研究グループの羽田総合研究官らの長年の努力によって最近極めて高感度での解析が可能となり、これまでの方法で見られなかったレベルでの議論が可能となりました。

現在は引き続き微量不純物とダイヤモンド合成条件の改良を進めるとともに、その混入のメカニズムを知るために微量不純物の表面での反応の振る舞いについても研究を開始しています。



半導体ダイヤモンド単結晶(100)成長面のRHEED像

# メカノケミカル反応を利用して 超硬質材料c-BNを合成する試み

## 超微細構造制御によるc-BNの合成



特別研究官  
堀内繁雄

ダイヤモンドに次いで硬い立方晶窒化ほう素(c-BN)は、通常六方晶BN(h-BN)を超高圧下で超高温に加熱して(例えば7.7GPaで1800℃以上)合成します。最近我々はh-BN原料粉に機械的歪みを与えると、c-BNの合成が非常に容易になることを見出しました。高分解能電子顕微鏡観察により、これは格子欠陥を媒介とするメカノケミカル反応によることがわかりました。

炭素と反応しないという利点を生かして、立方晶窒化ほう素(c-BN)は鉄鋼製品の切削、研磨などの工具材料として、ダイヤモンドの代わりに用いられ、年間(1996年)生産高は120億円に達しています。

高分解能電子顕微鏡観察によれば、相変化は直接的ではなく、中間段階としてウルツァイト型BN(w-BN)の生成を経て行われ、また、w-BN内には多くの積層不整が含まれる事がわかっています。六方晶(h)-BNとw-BNはc軸方向への原子面の積層の順序が同じであり、その変換はc軸方向への圧縮により達成されるが、その際h-BNとw-BNの横方向へのミスフィットは約2%あり、変換過程における大きな障壁となっている。この問題を克服するためには、h-BNに機械的な歪を予め導入しておくことが有効であろうと我々は考えました。

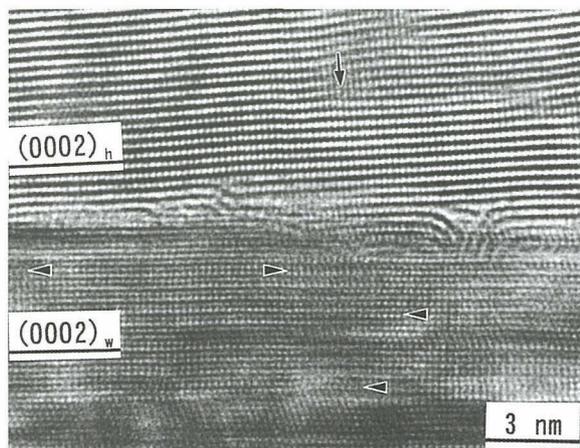
h-BN原料粉はc面に沿って広がった、小さい板状結晶です。これにボールミリング(タンゲステンカーバイドの球を試料に衝撃的にあてること)を施して機械歪を与えると、板状結晶はc面に沿ってさらに薄く分割され、同時にその内部に格子欠陥(転位および積層不整)が形成されます。次いで超高圧下で加熱すると、7.7GPa-1250℃-15minでc-BNからのX線回折ピークが生まれました。因に、ミリングを施さなかった場合には、1450℃での加熱が必要でした。

図はh-BNと変換により生じたw-BNとの界面領

域を示しています。両相のc軸方向はほぼ平行です(写真の上下の方向)が、界面には僅かな傾斜が存在します。これは両相のc面内の格子ミスフィットを緩和するのに役立っています。高圧下での加熱に際して、h-BN内の転位の近くには特徴的な積層不整が生じます。これらは、圧縮に際してw-BN内に引き継がれ、次の段階で、c-BNの核生成の場所となります。

以上では、振動型ボールミリングを施しました。なお、より強い衝撃力を持つ遊星型ボールミリングを施した場合には、試料は一段高い機械歪を受け、結果として、c-BNの生成温度はさらに低下し、1000℃以下の温度でc-BNのみのX線回折ピークを与える試料が得られました。この温度は通常行われている触媒を用いた合成の場合よりも低いものです。

以上で述べましたように、予め導入した機械歪加相変化を助長するという事で、これは典型的なメカノケミカル反応といえます。



h-BN(上部)とw-BN(下部)の界面領域の高分解能電顕像  
界面は僅かに傾斜し、両相のc面内の格子ミスフィットが緩和されています。大きな矢印は転位を示す。w-BNには多くの積層不整が生じています(小さい矢印)

# 電子顕微鏡によるセラミックスの構造解析に関する研究

平成9年度日本セラミックス協会学術賞受賞



超微細構造解析ステーション  
総合研究官 板東義雄

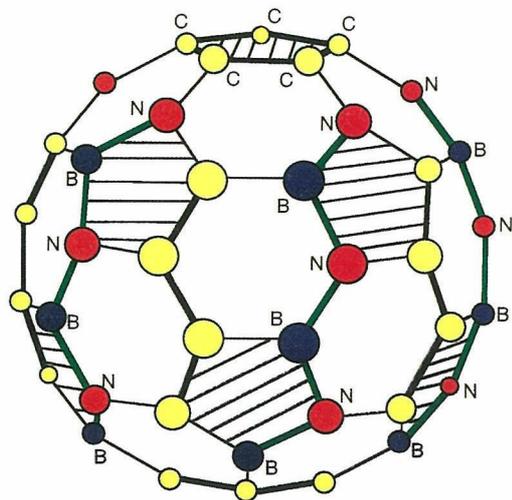
高性能分析電子顕微鏡の開発とそれを用いたセラミックスの微細構造の解析に関する研究成果で、平成9年度日本セラミックス協会の学術賞を受賞した。

電子顕微鏡は1932年にドイツのルスからによって世界で最初に開発され、その後約半世紀以上経た今日、原子のオーダーで物質を観察することができる顕微鏡として利用されています。材料分野だけでなく、医学・生物など多岐の研究分野において活躍しています。電子顕微鏡は1970年代に入り高性能化が進み、原子を直視するだけの分解能(0.2nm)を持つに至りました。その後、X線半導体検出器が開発され、それを電子顕微鏡に組み込んだ、いわゆる分析電子顕微鏡が1970年代の後半に開発されました。しかし、分解能や分析機能など性能が十分でなく、材料の微細構造を解析するには有効ではありませんでした。このため受賞者らは、分析電子顕微鏡の高性能化を実現するため、電顕製作メーカーと共同で1984年に400kV高分解能分析電子顕微鏡を、1993年に300kV電界放射型電子顕微鏡を開発しました。これらの装置の開発により、ナノメートルオーダーでの構造や組成を高精度に解析することが可能となり、セラミックスの微細構造解析の研究が大きく進展することになりました。例えば、これまで組成と構造が良くわかっていなかったサイアロンの多形(12H-SiAl<sub>5</sub>O<sub>2</sub>H<sub>5</sub>など)やダイヤモンド状BC<sub>2</sub>Nなど、種々の新規物質の構造解析に成功した。また、窒化ケイ素焼結体の粒界を観察し、粒界組成が従来考えられていたように均一ではなく、不均質な分布を取っている事も明らかにす

ることができました。

以下、これまでの研究成果の中からBC<sub>2</sub>Nの新規フラレンの発見について紹介します。C<sub>60</sub>で代表されるフラレンはクラトールの研究(1996年のノーベル化学賞)で良く知られていますが、炭素以外の組成ではフラレンの存在はまだ知られていません。炭素と同じ層状構造を持つBC<sub>2</sub>N薄膜に300kV電界放射型分析電顕下で強いビームを照射する方法でBC<sub>2</sub>Nのフラレンが生成することを見出しました。この発見はカーボン以外の組成を持つフラレンでは世界で最初です。観察されたフラレンは玉葱状の形をし、直径が約数ナノメートル径で、グラファイト層面が数層からできています。電子エネルギー損失分光測定から組成がBC<sub>2</sub>Nである事が確認されました。この結果、新しく発見したフラレンはC<sub>60</sub>と類似の構造を持ち、B<sub>15</sub>C<sub>30</sub>N<sub>15</sub>分子がサッカーボール状に配列した構造をしていると考えられます。

最後に、今回の受賞に対して、特に研究支援室の北見喜三氏、倉嶋敬次氏の技術的な支援を受けました。また、所内外の多くの共同研究者の協力も頂きました。厚く感謝申し上げます。



新規なフラレン(BC<sub>2</sub>N)の構造モデル

## ニュース

### ■ 無機材質研究所特別展

平成10年5月14日から20日までの7日間、未来科学技術情報館(新宿三井ビル1階)において無機材質研究所特別展が開催された。

これに生体活性材料(アパタイト)、窒化ケイ素焼結材料(ターボチャージャー)、人工ダイヤモンド、研究所紹介ビデオ等の出展に加え、青少年の科学実験観察用に超伝導の実験機材、ダイヤモンド結晶模型の製作材料を提供した。期間中の入場者は約1,600人を数え盛況であった。中でも人工ダイヤモンドの観察や超伝導実験(1日に10回程度実演)に注目が集中し、質問も多くあった。ダイヤモンド結晶の模型づくりは修学旅行生に人気があり、記念に持ち帰る生徒が多くあった。



### ■ 表彰

#### ◆注目発明選定賞(平成10年4月13日)

第5研究グループ 総合研究官 中澤弘基 粘土-フミン酸複合多孔体及びその製造方法

第12研究グループ 総合研究官 田中高穂 YB<sub>50</sub>単体結晶体の製造方法

#### ◆科学技術庁長官賞

研究功績表彰(平成10年4月15日)

第13研究グループ 総合研究官 北村健二 光学単結晶材料の欠陥制御と特性の改善に関する研究

業績表彰(平成10年5月19日)

第1研究グループ 総合研究官 池上隆康 超緻密焼結体を製造するための焼結理論の構築と焼結技術開発に関する研究

第12研究グループ 主任研究官 大谷茂樹 高融点単結晶の良質化に関する研究

超高压カステーション 主任研究官 三島 修 氷のポリアモルフィズムに関する研究

#### ◆日本セラミックス協会学術賞(平成10年5月23日授賞)

超微細構造解析 総合研究官 板東義雄 電子顕微鏡によるセラミックスの構造解析に関する研究  
ステーション

### ■ 人事移動

平成10年6月19日付け 増田 勝彦 通商産業省へ出向(無機材質研究所管理部長)

井上 直樹 無機材質研究所管理部長(長官官房付け)

平成10年7月1日付け 佐藤 信夫 放射線医学総合研究所庶務課長(無機材質研究所庶務課長)

鈴木 忠篤 無機材質研究所庶務課長(放射線医学総合研究所会計課長)

## 編集後記

今回は、当所がこれまで最重点研究課題として強かに推進してきたCOE化プロジェクト「超常環境を利用した先端材料研究」の第1期(H.5-H.9)の終了にあたり、その研究成果を特集号に取り上げました。山岡プロジェクトリーダーのもと、所内約30名の研究者が「超高压」、「超高温」と「超微細」の3つのCOE化対象領域の分野で最先端の研究に取り組み、数々の優れた成果を挙げることができました。本特集から、COE化研究成果の一旦をご理解して頂ければ幸いです。(COE化研究特集号担当:板東義雄)

むきざいNOW 発行日 平成10年7月1日 第170号  
編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所

NIRIM(National Institute for Research in Inorganic Materials)

Science and Technology Agency

〒305-0044

茨城県つくば市並木1丁目1番 TEL.0298-51-3363 FAX.0298-55-2142

ホームページ <http://www.nirim.go.jp/nirim/japanese/>

