NIMS 5年の歩み

第二期中期計画（2006~2010年度）

独立行政法人
物質・材料研究機構

NIMS 5年の歩み

第二期中期計画（2006~2010年度）

NIMS 5年の歩み

第二期中期計画（2006〜2010年度）

潮田　資勝 理事長 …… 1〜2
野田　哲二 理事 …… 3
室町　英治 理事 …… 4
曽根　純一 理事 …… 5
岸本　直樹 監事 …… 6
岸　　輝雄 NIMS顧問 …… 7

ナノテクノロジー基盤領域

ナノテクノロジー基盤領域 …… 9〜10
ナノ計測センター …… 11〜16
計算科学センター …… 17〜22
量子ドットセンター …… 23〜28
量子ビームセンター …… 29〜34
ナノテクノロジー融合センター …… 35〜38
ナノテクノロジー基盤萌芽ラボ …… 39〜42

ナノスケール物質領域

ナノスケール物質領域 …… 45〜46
ナノ有機センター …… 47〜52
ナノセラミックスセンター …… 53〜58
ナノスケール物質萌芽ラボ …… 59〜62

情報通信材料研究領域

情報通信材料研究領域 …… 65〜66
半導体材料センター …… 67〜72
光材料センター …… 73〜78
磁性材料センター …… 79〜84
情報通信材料研究萌芽ラボ …… 85〜88

生体材料研究領域

生体材料研究領域 …… 91〜92
生体材料センター …… 93〜98
生体材料研究萌芽ラボ …… 99〜100

CONTENTS

環境・エネルギー材料領域

環境・エネルギー材料領域 …… 103〜104
超耐熱材料センター …… 105〜112
燃料電池材料センター …… 113〜118
超伝導材料センター …… 119〜124
光触媒材料センター …… 125〜130
新構造材料センター …… 131〜136
次世代太陽電池センター …… 137〜142
環境・エネルギー材料萌芽ラボ …… 143〜146

材料信頼性領域

材料信頼性領域 …… 149〜150
材料信頼性センター …… 151〜156
ハイブリッド材料センター …… 157〜162
センサ材料センター …… 163〜168
データシートステーション …… 169〜174
材料創製支援ステーション …… 175〜180
材料信頼性萌芽ラボ …… 181〜184

共用基盤部門

共用基盤部門 …… 187〜188
超高圧電顕共用ステーション …… 189〜194
強磁場共用ステーション …… 195〜200
データベースステーション …… 201〜206
共用ビームステーション …… 207〜212
分析支援ステーション …… 213〜218

国際ナノアーキテクトニクス研究拠点（MANA）

国際ナノアーキテクトニクス研究拠点（MANA） …… 221〜226
国際ナノアーキテクトニクス研究拠点　主任研究者 … 227〜239
国際ナノアーキテクトニクス研究拠点　独立研究者 … 240〜253

元素戦略センター

元素戦略センター …… 255〜258

拠点

国際ナノテクノロジーネットワーク拠点 …… 261〜262
ナノ材料科学環境拠点（GREEN） …… 263〜264
低炭素化材料設計・創製ハブ拠点（CMRLC） …… 265〜266

若手国際研究センター

若手国際研究センター（ICYS） …… 269〜272

クラスター

腐食クラスター …… 275〜276
電子顕微鏡クラスター …… 277〜278
自然から学ぶナノテクノロジークラスター …… 279〜280
構造材料国際クラスター …… 281〜282
有機デバイスクラスター …… 283〜284
原子力材料クラスター …… 285〜286

データ集

組織連携図 …… 289〜290
沿革 …… 291〜292
収入 …… 293
職員 …… 294
研究者受入 …… 295
各種制度による学生受入・派遣 …… 296
連携推進活動 …… 297
学術発表 …… 298
広報活動 …… 299
主なプレス発表 …… 300
理事長賞 …… 301〜302
主なイベント …… 303〜305
普及啓発活動 …… 306
主な発行物 …… 307
所属長および定年制職員一覧 …… 308〜314

第二期中期計画期間の終わりと第三期の開始にあたって



独立行政法人 物質・材料研究機構

理事長 潮田　資勝

私は岸前理事長の後を受けて、2009年7月から2011年3月末まで理事長を務めました。第二期中期計画最後の1年9ヶ月間の運営方針は、基本的には8年以上続いた岸前理事長の方針を踏襲し、そこに私が必要と考えた改善を加えることでした。

第二期中期計画期間中にNIMSは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などの分野でも顕著な成果を上げました。知財の活用を積極的に推進した結果、2009年度には特許収入が格段に増加しました。

第二期中期計画中に文部科学省の世界トップレベル研究拠点プログラム（WPIプログラム）に東北大学、東京大学、京都大学、大阪大学と並んで採択されたことはNIMSにおける物質・材料研究に対する高い評価の結果です。WPIプログラムによって設置された「国際ナノアーキテクトニクス研究拠点」は顕著な成果を挙げつつあります。また、英語を準公用語とし多くの外国人研究者を採用して、NIMSの国際化の先頭を切っています。

国の中核的機関としてのNIMSの業務には研究コミューニティーへのサービスがあります。この機能を充実するために、「国際ナノテクノロジーネットワーク拠点」が活動を活発化し、さらに2009年度には「ナノ材料科学環境拠点」を、2010年度には「低炭素化材料設計・創製ハブ拠点」を発足させました。また「つくばイノベーションアリーナ」では中心的役割を果たしています。

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ました。第三期中期計画では組織を挙げて研究者コミューニティー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積極的に進めることを計画しています。

以上のような趣旨のもとに、「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」を設置します。「中核機能部門」には設備の共用サービスを担当するステーションやネットワークとハブ機能を担当する拠点があります。「外部連携部門」には「研究連携室」と「学術連携室」を設け、各々産業界との連携及び大学等との連携を推進します。

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。これらの部門とセンターは現代の国家的ニーズに積極的に対応することを目指します。またグローバルに物質・材料研究の情報を収集し、それを国の政策の資料として提供する「調査分析室」を設置します。

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多くの資源を投資します。この機能には「学術連携室」と「若手国際研究センター」が対応します。

本年3月の東北関東大震災ではNIMSの設備も多くの被害を受けました。その結果、研究活動が完全に復旧するまでにはかなりの時間と資金を要します。第三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、このチャレンジをポジティブに捉えて、新たな決意と努力でさらなる創造的研究の開始点としたいと考えています。

第２期の研究展開



独立行政法人 **物質・材料研究機構**

理 事 **野田 哲二**

NIMSは、第一期中期計画（2001年度～2005年度）の材料研究所としての基盤確立期を経て、2006年度から2010年度の第二期計画においては、世界をリードする材料研究の国際的な中核機関としての発展充実を目指してきました。特に、研究の方向においては、ナノテクノロジーを活用した物質・材料研究に大幅に重点化し、ナノスケール新物質の創製、計測技術の開発研究とともに情報通信分野や生体材料等ナノテクノロジーの応用出口を意識した新たな分野を展開してきました。第二期開始とともにナノテク・材料の世界トップレベル研究拠点（WPI）に選ばれたことは、物質・材料科学技術の国際的な中核拠点としての地位を固めるとともに、ナノテク・材料研究の推進を一層後押しするものであった。また、これまでの実績を踏まえ、環境、エネルギー、安全・安心に係わる社会的ニーズの高い研究を集中的に取り組んできました。この5年間においては、ナノテクノロジーを駆使して、原子スイッチの新たな展開、従来の材料の性能を超える強誘電体ナノシートの開発、高保持力磁性材料、耐熱長寿命の蛍光材料など実用的にも高い評価が得られる成果が得られています。

また、社会的ニーズに応える研究では、1GHz超級NMR用や直流送電を視野に入れた実用超伝導線材、商用機に搭載予定のジェット機用Ni基高効率タービン翼材料、低温で靭性が増す鉄鋼材料など構造材料研究での進展も目覚しいものでした。持続可能な社会実現のためには、安全・安心に繋がるデータの蓄積が重要である。クリープ強度試験時間がこれまでの世界最長の35万時間を越えたことは材料研究所としての研究の厚みを示すものでした。

このように第二期において、数多くの研究成果が得られたことは、個々の研究者の意欲の高さと不断の努力によるものと考えられます。科学技術の分野では、代替エネルギー、CO_2削減、元素戦略、安全など緊急を要する課題が次々と挙がってきており、当研究機構の果たす役割はますます重要になっています。NIMSのさらなる発展と研究の進展を期待しています。

激動の時代を迎えて



独立行政法人 物質・材料研究機構

理 事 室町 英治

私はNIMSの第二期の最終年度に理事を拝命し、理事長の指示のもと第二期の総まとめと第三期に向けての準備に携わってきました。この最後の一年間の始まりと終わりに、非常に重大な出来事がありました。言うまでもなく、事業仕分けと未曾有の大震災です。正にNIMSのあり方そのものが問われる、重大で深刻な事態に直面したと言うほかありません。

第二期中期計画は2006年から5カ年の計画で進められてきました。そこではナノテクノロジーを中心に置き、「ナノテクノロジーが拓く持続可能な社会の形成のための物質・材料研究」をメインのテーマとして、30の研究プロジェクトを始めとする様々な事業が実施されました。その成果は、いくつかの客観的な指標によって評価することができます。論文の被引用数は研究成果の有力な指標ですが、NIMSの出版した材料分野の論文被引用数は順調に増加し、NIMSは間違いなく世界のトップクラス入りを果たしました。一方、特許料収入は研究成果の普及・活用を見るための重要な指標ですが、第二期の期間中に大幅な伸びを見せ、研究者一人当たりの収入は、日本の研究機関の中で不動のトップを占めるに至っています。外部資金も順調な伸びを見せ、運営費交付金の減少を補って、NIMSの財政に大きく貢献しています。これらの指標はいずれも第二期中期計画における種々の事業が、これ以上ないほど成功裏に行われたことを強く示唆しています。

このような状況の下で、NIMSは事業仕分けの対象となりましたが、そこでは、NIMSの進むべき方向について極めて重要な提示があったと思います。それは、NIMSの個々の事業の見直しということに止まらず、事業仕分け全体から放たれた強いメッセージによるものでした。それを通じて明らかになったNIMSの課題は、一言でいえば、「社会とのかかわり」であり「社会への説明責任」であったと思います。事業仕分けを受けて策定された第三期中期計画の特徴として、社会ニーズに密着した領域、すなわち環境・エネルギー・資源関連材料への大胆な重点化、企業等に対する外部連携の強化、ハブ・中核機能の充実に向けた様々の施策、などがあげられますが、これらは事業仕分けに対するNIMSの一つの回答と言うことができます。

3月11日の大震災の前と後では、すべてのことが異なって見えるような気がします。震災によって、第三期計画の中枢を変える必要は認めません。しかし、今後はよりスピーディーでより徹底した事業の実施と、それによる社会への目に見える貢献が求められることは間違いありません。道は険しいと言わざるを得ませんが、ここで頑張らない限りNIMSに未来はありません。公的機関としての責任と気概を持って、事にあたりたいと思います。

物質・材料に関する日本の中核的研究機関として



独立行政法人 **物質・材料研究機構**

理 事 **曽根 純一**

第二期中期計画期間において、NIMSは物質・材料に関する基礎、基盤研究開発を行う機関として世界的なプレゼンスを大きく向上させました。それは、材料科学分野における直近5年間累積の論文引用数で、世界で3番目のポジションを得たこと、文科科学省の「世界トップレベル研究拠点形成促進事業」（WPIプログラム）に採択され、国際ナノアーキテクトニクス研究拠点（MANA）として世界中から優秀な研究者が集まる活動を開始したことなどに見てとれます。NIMSとして重要なもう一つの役割は、これらの成果を社会が要請する課題の解決に結び付けていくことにあります。おりしも、我々は、温暖化問題、化石燃料や希少金属の枯渇問題といった深刻な環境・エネルギー問題に直面しています。この課題に対し、物質・材料技術、さらにはナノテクノロジーが重要な役割を果たすと期待されており、日本の物質・材料研究の中核的な役割を担うNIMSの責任は大きいと言えます。

このような状況を反映して環境・エネルギー問題に対し、積極的な国の研究開発投資がなされています。2009年度には補正予算で環境技術研究開発センター棟（新環境棟）の建設が決まり、並木地区での建設が始まりました。同年度に公募がなされた文部科学省のナノ材料環境科学拠点プログラムにNIMSが採択され、高い実績を持つ評価技術、シミュレーション技術をベースに、電池などの産業的出口を見据えた物質材料技術の研究開発が開始されました。この拠点では、NIMSのみならず、大学、産業界からも有力な研究者が集まり、“Under One Roof”としての研究がなされようとしています。2010年度には文部科学省の低炭素研究ネットワーク拠点プログラムが実施されました。低炭素社会を実現する技術シーズを持つ15のサテライト拠点、さらにナノ加工、先端ナノ評価、材料設計・創製の側面でそれらを支援する3つのハブ拠点が選出され、研究に必要な最先端装置が導入されました。NIMSは低炭素化材料設計・創製ハブ拠点に選ばれ、上記ネットワーク全体のコーディネータ的役割も合わせて担っていきます。

一方、産業技術総合研究所、筑波大学、NIMSが中心となって、ナノテクノロジーによる技術イノベーションを産業に結び付けていこうとするつくばイノベーションアリーナ構想がスタートしました。NIMSは上記拠点での活動を中心に、ナノグリーン領域で先導的役割を果たすことが期待されており、研究を実行する新環境棟においてNIMS外の研究者に対しても開かれた研究環境を提供し、イノベーションを目指します。NIMSではこれらの研究活動を通じて生まれる成果を積極的に産業界に展開していく枠組みを用意しています。多様な知が結集するオープンな環境下で革新技術を生み出すと共に、企業の要請に答えるソリューション技術を機密が保持されたクローズな環境下で提供する仕組みを用意することで、日本の産業の国際的優位性確保に貢献していきたいと考えています。NIMSはこれら物質・材料科学技術に関する中核的な役割を強化し、社会からより一層信頼される研究機関となっていく所存です。

独立行政法人研究所として



独立行政法人 物質・材料研究機構

監 事 岸本 直樹

NIMSの第二期中期計画期間(2006年度～)においては、「ナノテクノロジーを活用する材料研究開発」に重点化し、併せて「社会ニーズに応える材料高度化研究」を実施してきました。また、中核的機関としての活動、すなわち、施設・設備の共用、国内外ネットワークの構築、産独連携等を進めました。第三期中期計画期間（2011年度～）では、環境・エネルギー問題等の課題解決型の目的基礎研究が主体となり、国の中核的機関としての役割を一層強化することとなります。

第二期中期計画は、「材料分野名」を冠したプロジェクトで構成し組織も作られました。基礎研究をプロジェクトにするという、一見矛盾しかねない問題設定が行われましたが、社会的にも是認される素地がありました。「基礎・基盤研究」は、当機構個別法でミッションとされているものの、「大学とは差別化した国立研究所のあり方」という観点から、常に葛藤に満ちた議論がありました。個人的には、研究者個人と組織・チームの調和、研究者個人の創意は満たされ、かつ国立研究所としての則をはずさない課題設定、あるいは社会への説明責任が重要であると考えてきました。

幸いにして第二期までは、経営陣の手腕と全職員の不断の努力と相俟って、当機構のパフォーマンスは著しく向上し、論文指標、特許許諾、外部資金獲得等、どれも素晴らしい発展を遂げています。しかし近年は、国家財政の逼迫等を背景にして、世間の独立行政法人を見る目が年々厳しくなってきており、高い論文業績に飽きたらず、公的機関ならではの活動・成果がより強く求められています。第四期科学技術基本計画では、グリーンイノベーションやライフイノベーションが強調され、課題解決型の研究プロジェクトの遂行と、より直接的な社会還元が強く求められています。

第二期中期計画の最終年度に監事を拝命し、機構に対する国民の厳しい目を肌で感じる機会が増しました。独法制度は元来、国民生活の安定及び社会経済の発展に資する業務を、適正かつ効率的に運営することとされており、「効率化」が必須の命題です。独法人のミッションを有効かつ効率的に果たすため、法人の長の下、組織が一丸となって活動すること、あるいは、その体制の整備・運用を図ることが一層求められています。最近はこれを「内部統制」というやや厳しい言葉で表現されます。2010年度の監事業務は、「独立行政法人整理合理化計画」(2007) 及び「独法人における内部統制と評価について」(2010) の趣旨に沿い、第二期の目標達成や業務・会計経理の適正かつ効率的な運営を診ることに努めました。

今後は、公的な研究機関として説明責任を果たすのみならず、見える形で、職員一人一人が研究面から国民の奉仕者としての役割を果たすことが望まれています。また、マネージメントとしては、個性的な研究者の角を矯めないで、健全な内部統制を実現するということが求められています。

NIMSの10年



独立行政法人　物質・材料研究機構

NIMS 顧問　岸　　輝雄

独立行政法人（独法）としてのNIMSが10年を経過し、かつ順調に5年間の第二期を終了したことは喜ばしい限りです。潮田理事長のもと、物質・材料の分野でその存在感を増していることを実感しています。ナノテクノロジー（ナノレベルの組織制御を含めて）から環境・エネルギーの材料そしてレアメタルの代替材料と国の政策の変化を取り入れながら、先導的に研究成果を上げています。法人化した大学が飛躍の前に足踏みしている中で独法群が急速に力をつけ、NIMSがその先陣を走っていると言えましょう。

そんな中で巨大地震､大津波そして原子力発電施設の大事故という3重苦の国難に見舞われています。個人的には若いころ、原子力配管の非破壊検査、圧力容器の欠陥許容、そして日独原子力工学セミナーの事務局を担当していた身からすると、責任を感じると同時に残念な状況です。既に、間違いなく科学技術における日本の信頼度は失墜しており、早期に次世代の発展に力を結集しなければならない時期です。NIMSも、放射性物質の除去、配管・容器の接合部の信頼性、燃料と被覆管の反応など材料の面から短期、中長期に貢献することが期待されています。

この災害には残念ながら人災の部分が見え隠れしています。原子力発電に関しては多くの指摘を真摯に受け止めることができなかった政府等の審議会の在り方が問われています。要するに評価体制の在り方と評価の甘さです。これは、日本の科学技術全般に繋がる大きな課題です。例えば、独法の各機関の国の評価はS，A，B，Cで表記するとほとんど例外なくAです。これでは、個人的には評価は時間の無駄だと考えています。より問題なのは、多種多様な評価、諮問が行われても評価される側が真摯に受け止め、実行する意志が弱いことです。

幸いNIMSの執行部が、第二期において世界トップレベル研究拠点プログラム–国際ナノアーキテクトニクス研究拠点（WPI-MANA)、ナノ材料科学環境拠点（GREEN）等の設立において外部の評価者の意見を充分に組み込み、高みに向かっているのはすばらしいことです。これに加えて、研究の世界では､研究者個人の評価も重要です。これからはグローバルな課題解決型研究の時代と言われています。課題解決といっても研究・開発は、地味な個人の挑戦的な萌芽的研究の成果に依存する部分が大きいでしょう。そのためには、NIMS 400人の研究者の力を個々に充分評価し、その結果に基づいたシステム研究を遂行してもらいたいと願っています。

我が国の産業で外貨獲得のナンバーワンは一次素材です。材料こそが日本の生命線です。研究者には最先端を走る高い志が期待されています。NIMSは現在、学独連携、産独連携、国際連携そして研究のネットワーク作りにおいて多くの実績を積んでいます。つくばイノベイションアリーナ（TIA）もその一例です。この成果を活用して、グローバルな産学独が結集できる高い研究レベルのプラットフォーム作りにまい進することを期待しております。

ナノテクノロジー基盤領域

ナノテクノロジー基盤領域の５年

―物質・材料研究を支えるナノテクノロジーの基盤を構築―

領域コーディネーター　藤田 大介

１．はじめに

ナノテクノロジーはナノスケールでの物質・材料・システムの創製、加工、計測、設計の技術の総称であり、21 世紀の科学技術を支えるキーテクノロジーである。ナノテクノロジー・材料分野は第三期科学技術基本計画（2006 - 2010 年度）においても第二期（2001 - 2005 年度）に引き続き、重点推進四分野の一つに位置づけられた。我が国が将来に亘って、環境、エネルギー、ライフサイエンス、情報通信、宇宙航空、先進材料などの先端的な科学技術分野において持続的に世界を先導するためには、革新的なナノテクノロジー基盤技術を整備する必要がある。物質・材料研究機構の第二期中期計画（2006 - 2010 年度）では、我が国のナノテクノロジーを活用する物質・材料研究のイノベーションに資するため、ナノテクノロジーの高度な共通基盤技術として、ナノスケールでの創製や加工造形、計測・分析、理論・計算などに関する技術を高度化し、融合的に発展させることを目的として、ナノテクノロジー基盤領域を設置した。本領域は、ナノレベルの構造機能に着目し、従来にない機能や現象を発現する物質・材料の設計と創製に向けて、ナノテクノロジーに係る先端的な共通基盤技術の開発を積極的に推進するとともに、第三期科学技術基本計画における科学技術システム改革を推進する立場から、先端大型共用研究設備の整備・共用を促進した。

２．領域の組織構成

2006 年 4 月から NIMS 第二期中期計画が開始されたが、同時にナノテクノロジーを活用する物質・材料研究全体を支える基礎・基盤研究を推進するためにナノテクノロジー基盤領域が新たに設置された。本領域を総括する領域コーディネーターは青野正和フェローが担当した。本領域は、発足当初は第二期中期計画プロジェクトの推進を主要ミッションとする五つの研究センターから構成された。プロジェクトは、ナノデバイス分野に革新をもたらす材料の構造を組織制御する技術、表面・表層・固体内部にいたる超高分解能を有する計測・評価技術、ナノ構造で発現する機能・物性の量子論的な解析と予測を可能とするシミュレーション技術、ナノスケールの組織や構造を実現するためのプロセス技術の開発を目的とし、各々、優れた研究開発能力を有する 5 センター（ナノシステム機能、ナノ計測、計算科学、量子ドット、量子ビーム）が担当した。

国際ナノアーキテクトニクス研究拠点の発足に伴って 2007 年度に組織変更が行われ、領域コーディネーターを岸本直樹量子ビームセンター長が引き継いだ。ナノシステム機能センター（中山知信センター長）の担当プロジェクトは本領域にて継続された。ナノマテリアルの安全性への関心が高まるに伴い、2008 年度より「ナノ材料の社会受容プロジェクト」（宮澤薫一グループリーダー）が新たに発足し、ナノテク固有の課題であることから本領域に設置された。一方、我が国全体のナノテクインフラ整備を担うナノテクノロジー融合センターならびに探索的な萌芽研究の推進を担うナノテクノロジー基盤萌芽ラボ（井上悟ラボ長）が 2009 年度より発足した。このような変化を経て本領域は、高度な基盤技術開発のみならず、萌芽的研究やナノ社会受容研究、さらに高度ナノテク研究支援まで包含した包括的なナノテク研究基盤として整備された。

３．領域の成果

ナノシステム機能センター（ナノ機能組織化技術開発プロジェクト）では、ナノ構造の機能を単独に利用するのではなく、多数のナノ構造をシステムとして組織化し、全体として新機能を発現させるための技術を開発した。マルチプローブを自在に駆動するナノ計測技術の本格的利用と拡張、さらに広範な材料（例えば生体細胞）への適用を進めた。原子スイッチの集積による原子エレクトロニクスでは実用的なナノシステムへと発展させた。酸化物高温超伝導体結晶に内在するジョセフソン接合のナノスケール積層構造を利用したテラヘルツデバイスを開発

した。さらに、超伝導体を微細構造化した場合に発現する特異な電気特性や、強磁場下においてのみ超伝導を示す有機物質の発見、ホウ素高濃度添加によるダイヤモンド結晶の超伝導性の発現、ナノスケール高機能プローブ材料の探索など、新材料の探索とその新機能解明を進めた。

ナノ計測センター（藤田大介センター長：ナノ物質・材料のための高度ナノ計測基盤技術の開発プロジェクト）では、極限場 SPM、高分解能透過電子顕微鏡、強磁場固体 NMR、表面表層精密電子分光、超高速時間分解計測などを核として高度ナノ計測技術を開発した。走査トンネル顕微鏡の探針から表面サイトに原子を移送する技術を Si(001)表面に応用し、原子レベルの一次元量子井戸構造の創製と、閉じ込め状態の原子分解能イメージングに成功した。電子顕微鏡法の高度化では、高分解能走査透過型電子顕微鏡（STEM）に安定化と高機能化を施すことにより STEM-EELS（電子エネルギー損失分光法）における高分解能化に取り組み、原子識別イメージングに世界で初めて成功した（2007 年 Nature 誌掲載）。

計算科学センター（大野隆央センター長：新機能探索ナノシミュレーション手法の開発プロジェクト）では、ナノ領域で新しい機能をもつ次世代材料を実現するために必要な理論基盤を構築し、デザインルールを探索して、新規な物性・機能を提案することを目指している。そのために、ナノ物質・材料およびナノ複合体を対象に、構造、電子状態、物性・機能の相関を統合的に解析するため、第一原理計算、超大規模解析、多物性・機能解析、強相関モデリング、マルチスケール解析などの先端ナノシミュレーション手法を開発した。新しい計算手法としては、大規模系に対する高精度な量子論的解析を可能とする第一原理オーダーN 法を開発し、半導体量子ドット構造（2 万 3 千原子）に対する世界最大規模の第一原理計算を実現した。第一原理オーダーN 法は、計算コストが原子数 N に比例して増大するため、大規模系の高精度解析への道を切り開く手法として期待される。

量子ドットセンター（小口信行センター長（2006 年度）～迫田和彰センター長（2007 - 2010 年度）：高度ナノ構造制御・創製技術の開発プロジェクト）では、量子ドット、フォトニック結晶、ナノワイヤなどの設計・創製・評価技術を融合・高度化することにより、新たなナノ構造の創製と機能性を追求した。特に、液滴エピタキシー法により、内部応力や構造異方性、欠陥密度の極めて少ない量子ドットの作製に成功し、発光エネルギーの異方性の劇的な減少を達成した。

量子ビームセンター（岸本センター長（2006 - 2009 年度）～藤田センター長（2010 年度）：ナノ物質・材料の創製・計測のための量子ビーム基盤技術の開発プロジェクト）では、高輝度放射光、中性子ビーム、イオンビーム、原子ビームなどを総合的に開発利用し、材料創製・計測などの研究開発ポテンシャルを活用することにより、量子ビーム基盤技術の確立を行った。特に、中性子マルチスケール評価技術に関しては、次世代多目的パターンフィッティング・システム RIETAN-FP 及び可視化ソフトウェア VENUS を開発した。酸化物イオン伝導体の高温粉末中性子回折データに最大エントロピー法に基づくパターンフィッティングを適用し、酸化物イオンの拡散経路の三次元可視化に成功した。

4．おわりに

ナノテクノロジー基盤領域における研究開発は第二期中期計画を経て飛躍的な進歩を遂げ、数々の世界トップレベルの研究成果を挙げるまでに発展した。さらに新規にナノ社会受容研究やナノ融合センターなどの社会ニーズに対応した研究や共用・支援機能を拡充することにより、我が国のナノテクノロジーを活用した物質・材料研究を推進する中核的な拠点として整備された。今後、本領域において開発された基礎基盤技術を材料イノベーションとして開花させていくためには、内外の研究機関、大学、産業界との連携が不可欠である。先端ナノテクノロジーによるマテリアルイノベーションを目的としたナノテクノロジー基盤領域シンポジウムを開催したが（図 1）、今後とも社会ニーズを踏まえた融合研究を NIMS 全体として推進する。



図1 NIMSナノテクノロジー基盤領域シンポジウム 2011（平成23年2月23日開催）

ナノ計測センターの５年

―先進的材料研究のニーズに応えるナノ・先端計測―

センター長　藤田 大介

１．センターの目的

NIMS の第二期中期計画（2006～2010 年度）における目標達成のために 20 の中期計画研究プロジェクトが立ち上げられた。20 プロジェクトの一つである「ナノ物質・材料研究のための高度ナノ計測基盤技術の確立」を推進するため、ナノスケールかつ先端的な計測技術の高度化を先導する研究センターとしてナノ計測センター（Advanced Nano Characterization Center, ANCC）が設置された。

ナノ計測センターは、NIMS の六つの研究領域の一つであるナノテクノロジー基盤領域に属し、ナノテクノロジーを活用した物質と材料の研究を推進するためのキーテクノロジーとなる高度ナノ計測技術の先導的開発と先進材料への応用をミッションとしている。具体的には、表面表層から固体内部に至るまでの包括的なナノ計測技術の開発を推進してきた。様々な物質や材料におけるナノスケールでの構造、新機能、未知の物性を明らかにするため、NIMS コアコンピタンス技術を核として、ナノ創製と機能探索のための走査型プローブ顕微鏡（SPM）、超高分解能の透過型電子顕微鏡（TEM）、強磁場を利用した高分解能固体核磁気共鳴法（NMR）、フェムト秒の時間分解能を有する超高速時間分解計測技術、広域かつ表層の三次元ナノ解析技術、原子識別可能な超高分解能原子間力顕微鏡の六つのサブテーマ（グループ）に対応する先端的なナノ計測技術の開発を先導している。並行して、先進的な材料へ積極的に応用するとともに、物質・材料研究に資する知的基盤の整備や計測手法の国際標準化の推進を目指している。

ナノ計測センターの研究成果を国内外の研究者や技術者に広く普及させ、外部機関との連携と協力関係を着実に構築することは益々重要となっている。研究成果発表会、シンポジウム、ANCC セミナーの開催や Web サイトを通じて情報発信を積極的に進めている。本稿は、連携推進と成果普及の観点から、ナノ計測センターの実施する NIMS 中期計画プロジェクトを中心として研究成果と活動をまとめたものである。先導的なナノテクノロジー・材料研究の促進に資する有益な情報を皆様にご提供できれば望外の幸甚である。

２．活動概要

ナノ物質・材料研究の効率的推進にはナノレベルの解析が重要な役割を果たしており、構造、物性、機能のナノ計測はキーテクノロジーとして一層の高度化が望まれている。このような高度ナノ計測技術では、創製環境や機能発現環境を計測空間に与えながら多元的な物性情報を高分解能で計測する技術が重要である。また、新規ナノ物質の構造理解には、原子の空間的配置や配位構造の精密解析が重要な役割を果たす。本プロジェクトでは、図１に示すように、表面から固体内部に至るまでの原子分解能ナノ解析技術、非晶質から単結晶に至る多様な物質材料に対応可能な原子配置解析法、機能発現や材料創製に関わる極限環境場における計測技術、フェムト秒レベルの遷移過程の解析を可能にする超高速時間分解計測技術、などのナノマテリアルの研究開発にとって必要とされる最高水準の先端計測技術の開発を目指している。

プロジェクトではナノ物質・材料研究にとって必要不可欠な情報であり、かつ高度なレベルに達している計測技術（走査型プローブ顕微鏡、透過電子顕微鏡、表面化学分析、フェムト

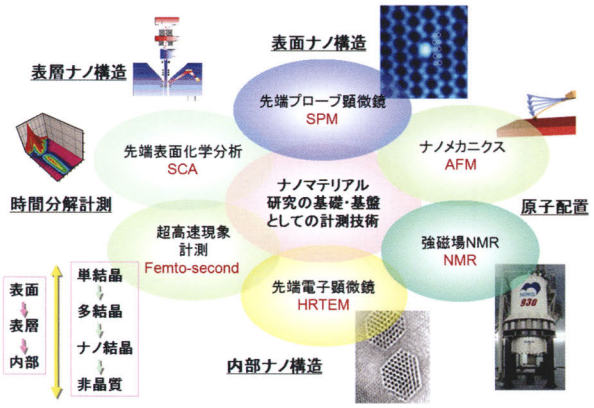


図1 表面・表層・内部に至るナノ計測技術の開発

秒レーザー分光、核磁気共鳴分光、超高分解能原子間力顕微鏡)をサブテーマとして設定した。固有の計測技術の連携により包括的なナノ物質・材料解析技術の確立を目指すものである。プロジェクトのサブテーマを担当する六つの研究グループ（先端プローブ顕微鏡 G、先端表面化学分析 G、超高速現象計測 G、先端電子顕微鏡 G、強磁場 NMR G、ナノメカニクス G）をセンターに設置した。研究代表者（センター長）はプロジェクトならびにセンターの総合的運営を担当した。研究推進体制として、研究方針や年度計画などの研究運営における的確な助言を得るためにアドバイザリーボードを設置し、当該分野における学識経験者に委員を委嘱した。年度成果報告書の発行、公開の研究成果発表会、ANCC セミナー、公開シンポジウムの開催など、研究成果のアウトリーチ活動を積極的に行うとともに、産業界、大学、研究独法などの研究者との連携を推進した。

3．研究成果

先端計測技術はナノ物質材料の研究開発における基幹技術として一層の高度化が望まれている。材料の機能発現環境におけるその場計測、多元的な物性の解明、原子識別能力、三次元的な構造解析、超高速現象の解析、原子配位構造の精密解析などが要請されている。各グループのターゲットはこれらの要請を満たすように設定している。世界最高水準のナノ計測技術を包括的に実現し、多様なナノ物質・材料への応用技術を開発することを目指している。

3-1 極限場表面ナノプローブ

材料表面は光化学反応や触媒反応などの多様な機能を発揮する場であると同時に、ナノスケールの加工・操作・創製の場である。多様な環境場に対応するために、高温から極低温までの可変温度、可変高磁場、応力歪場、超高真空、ガス雰囲気などの制御された環境場で動作するナノプローブ顕微鏡が求められている[1]。

例えば、次世代電子材料として期待されるグラフェン単原子層超薄膜（二次元）やカーボンナノチューブ（一次元）などのナノスケールの低次元物体（ナノ物体）の構造や機能を明らかにすることが求められている。このような低次元ナノ物体の機能は量子力学的効果に由来する。原子レベルでの構造を計測するためには清浄表面の創製と維持のための超高真空が必須である。さらに、新規のナノ物性やナノ機能を明らかにするためには量子効果が明瞭に発現する極低温や可変高磁場が必要である。このようなナノ物体の構造、物性、機能を明らかにするため、先端プローブ顕微鏡グループ（藤田大介 GL ら）では、複合された極限場で動作する走査型トンネル顕微鏡（STM）の開発に成功した。走査トンネル分光法により、世界最高レベルの高磁場（16 テスラ）環境での原子分解能での局所状態密度マッピング計測を達成している（図 2)。

3-2 表層三次元ナノ解析

ナノ物質・材料である電子材料や複合材料の開発では、高速かつ非破壊的に広い領域を 3 次元分析できる分析手法の開発が望まれている。このためにオージェ電子分光装置（AES)、X 線光電子分光装置（XPS)、電子線マイクロアナライザー（EPMA）等による高分解能化および解析の高度化が進められている。このような計測・解析でキーとなる固体内における電子の輸送現象は、ナノデバイスの基礎として重要であ

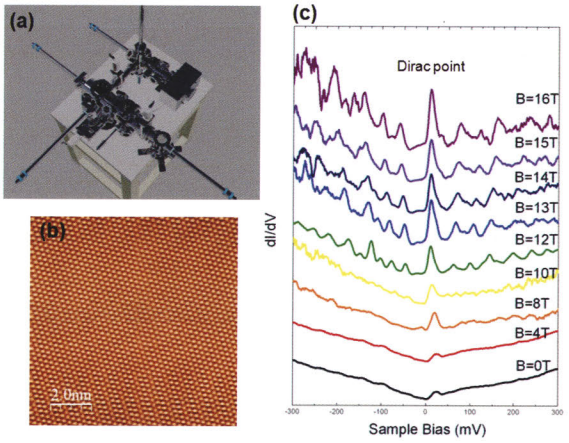


図2 (a)極低温(0.5K)・超高真空(~10^{-9}Pa)かつトップレベルの高磁場(16T)の複合極限環境STM装置．HOPGにおける原子分解能STM(a)ならびに可変高磁場下でのランダウ量子化の観測(b)

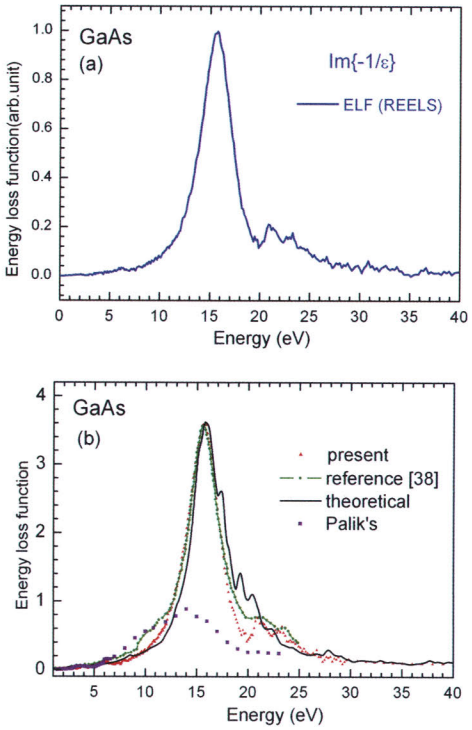


図3 (a)AR-REELS&FA法により抽出したバルクGaAsのエネルギー損失関数．(b)本手法、従来法、理論によるエネルギー損失関数の比較

るのみならず、表面電子分光などのナノ計測技術の基本をなすものであるが、実用上有用な低エネルギー電子に対して、その固体内の輸送現象を実用に耐えうるレベルで正確に記述できるシステムは存在しない。各種基礎物理量も低エネルギー領域では不正確で問題が多く、世界的に研究が続けられている。さらに表層広域三次元電子輸送モデリングの実用化に関する研究は産業界からも今後の発展が期待されている。先端表面化学分析グループ（田沼繁夫 GL ら）では、物質・材料表層の三次元解析を実現するため、表面分析用電子輸送シミュレータの開発を目指し、基礎となる物性パラメータの高度化を推進している。物質の誘電応答に関する情報は、電子分光法における非弾性平均自由行程（IMFP）や非弾性散乱バックグラウンドの定量解析に不可欠であり、電子輸送シミュレータの基本的物理量である。誘電関数は従来、光学的方法で測定されてきたが、新たに反射電子エネルギー損失スペクトル（REELS）から求める手法の開発に成功した。REELS の角度・エネルギー分解精密計測とファクターアナリシス（FA）解析からエネルギー損失関数（ELF）を決定し、得られた ELF から光学定数を求める（図 3）[2]。開発方法は、試料前処理も簡便であり、広範囲の材料評価に適用可能である。今後、光学定数のデータが存在しない化合物半導体を中心に誘電関数の整備を行い、実験および理論計算の両面からデータベースを作成・公開する予定である。

3-3 超高速現象計測

次世代の光・電子デバイスに要求される素子サイズや周波数特性は、固体中の電子の典型的な散乱長（~20 nm）および散乱時間（~10 fs）に迫っており、ナノ構造の電子の集団運動及びこれと相互作用する格子振動に関する動的な超高速過程を実時間観測できる手法を確立することが急務である。しかしながら、固体においてフェムト秒（fs）からピコ秒（ps）の時間スケールで起こる電子系と格子系との相互作用を直接観察するための有力な手段はこれまでに確立されていない。超高速現象計測グループ（北島正弘 GL、石岡邦江主幹研究員ら）ではナノ物質・材料系における超高速の量子現象を計測す

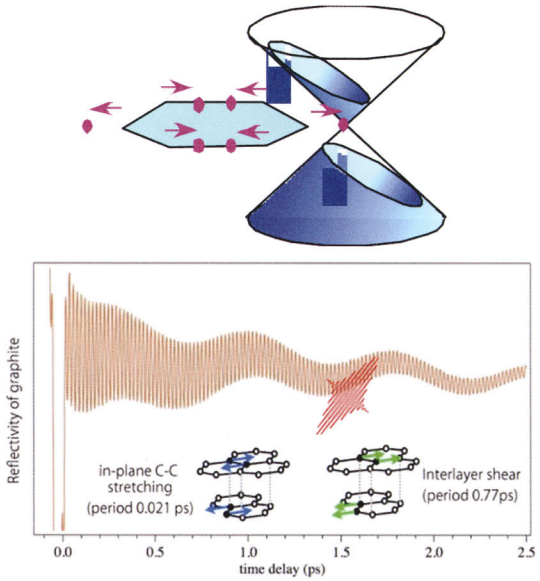


図4 グラファイトのコヒーレントフォノン

るためのコヒーレント分光技術の開発を推進してきた。

一方、超高速現象の解析は、光触媒、太陽電池、レーザーなど光学機能材料の働きの解明に役立つ。電子正孔対の光励起とエネルギー緩和、輸送、再結合などの微視的過程の時間スケール（通常フェムト秒とマイクロ秒の間）が光学機能の効率を左右する。フェムト秒パルス光によって物質中に誘起されるコヒーレントフォノンを観測することにより、原子の動きを実時間で知るだけでなく、電子格子相互作用の時間変化を露わにすることができる（図 4）。

3-4 先端電子顕微鏡

先端電子顕微鏡グループ（松井良夫 GL～木本浩司 GL）では、固体内部のナノ構造解析のために、電子顕微鏡の「高分解能化」及び「高精度・高感度化（高識別化）」を主要目的として、先端的ナノ構造解析手法の開発とその材料応用に取り組んできた。「高分解能化」研究においては、共焦点走査透過型電顕（STEM）による三次元観察技術の高度化、汎用透過型電顕用三次元トモグラフィーホルダーの開発とその応用、電顕内その場反応過程観察手法の高度化を行った。「高精度・高感度（高識別）化」研究においては、環状暗視野（ADF）STEM の高性能化と精密構造解析法への展開、ローレンツ TEM 観察法による新規ナノ磁気構造の解明、高エネルギー分解能 EDX（TES-TEM）の高性能化とその材料への適用を行った。

高識別化の研究成果例として ADF-STEM の高性能化と精密構造解析法への展開を以下に示す。STEM における環状暗視野（Annular Dark-field; ADF）像は構造直視性に優れ、微小領域の構造観察に用いられるが、計測用ソフトウエアなどの開発により高精度（10pm）の原子位置決定や蛍光体中に含まれた単原子ドーパント計測に成功した（図5）。LED 蛍光体材料として期待される β Si_3N_4 中の Eu 単原子ドーパントが明瞭に可視化されており、シミュレーション結果との良い一致を示す[3]。

また、「高分解能化」としては、STEM 共焦点光学系による三次元高分解能観察技術の開発

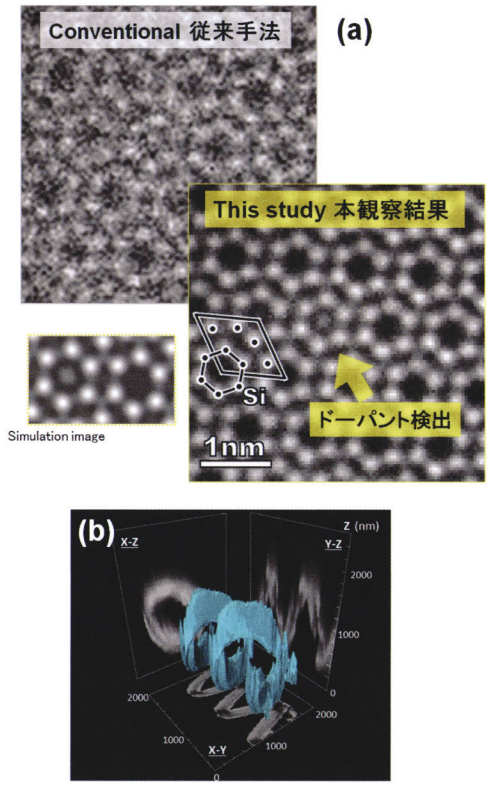


図5 (a) β Si_3N_4結晶のADF-STEM像.従来法との比較ならびにEuドーパントのシミュレーション像. (b)カーボンナノコイルの共焦点STEMによる三次元再構築像

に成功し、任意深さにおける断層像取得や三次元再構成が可能となった[4]。図5(b)に示すカーボンナノコイル像は、世界初の共焦点STEM像からの三次元再構築像である。

3-5 強磁場NMR

ガラス、アモルファス材料、ゴム、ポリマー、触媒など実用上重要な非晶質材料は非常に多い。これらの物質は従来のNMRでは分析対象になってこなかった。その理由は、従来のNMRでは磁場が10テスラ（500MHz）程度であったために、感度と分解能の点で特別に有利な水素核と炭素核だけに分析対象が限定されていたからである。しかし、磁場が20テスラ(900MHz)を超えると水素核や炭素核以外の元素でもNMRが可能になるので、NMRによってしか得ることができない貴重な情報が強磁場を利用した固体NMRに期待されている。

強磁場NMRグループ(清水禎GLら)では、世界屈指のNMR磁石群と計測技術を結合させて、世界最高性能のNMRシステムを開発し、その装置と技術をナノ物質・材料研究に応用し、当該材料分野における重要課題の克服に貢献することを研究目的とする。特に、従来のNMR技術では測定困難だった四極子核の高分解能測定を実現させ、水素核と炭素核に限定されていた従来のNMRの適用範囲を多くの元素に対して拡大させ、X線など他の計測技術と相補的な構造解析を確立させることを目指している。

最近の成果としては、図6に示すように、固体NMRとしては世界最高磁場（21.8T）の930MHz固体NMRを用いたMg-NMR計測により、色素増感太陽電池の候補物質の一つである葉緑素（BChl-c）の分子集合体の構造決定に成功し、30年以上の論争に終止符が打たれた[5]。

3-6 ナノメカニクス

平成20年にオスカル・クスタンセGLがナノ計測センターに参加し、新たにナノメカニクスグループが設置された。導電性のない物質・

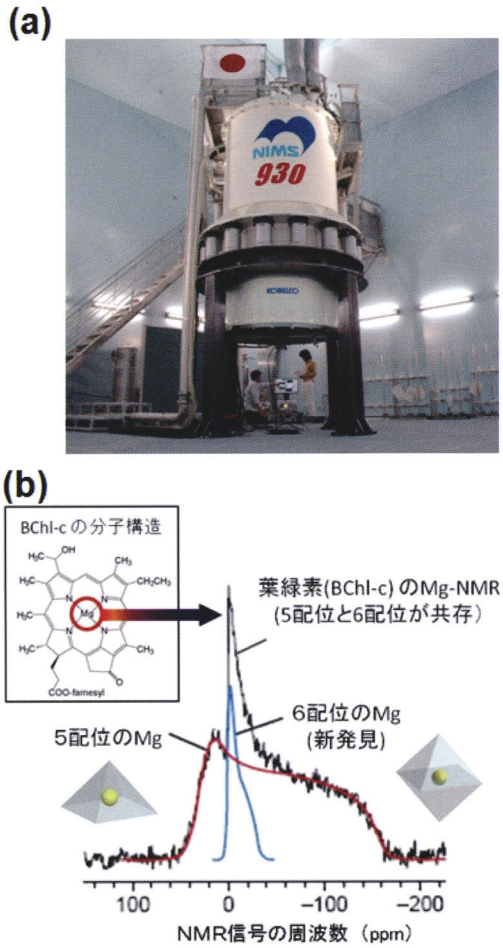


図6 (a)固体NMRとしては世界最高磁場強度21.8T(=930MHz)を有する強磁場NMR装置．(b)葉緑素(BChl-c)の単体分子構造(枠内図)および分子集合体で測定したMg-NMRスペクトル

材料表面の場合、STMでは計測困難であり、原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscopy, AFM）法が用いられる。ナノメカニクスグループでは、表面の原子を操作し、原子一個を識別できる超高分解能の非接触原子間力顕微鏡の開発と応用研究を進めている[6]。

4．今後の研究動向

ナノ計測センターでは、第二期中期計画プロジェクトの推進を通じて、先端的な材料や新規物質の包括的なキャラクタリゼーションに必須の高度計測技術をコアコンピタンスとして開発・整備してきた。今後、新規物質や先進材料に関する研究開発に必須のナノ・先端計測技術

の進むべき方向としては、四つのニーズを実現することが重要であると考える。第一に物質や材料の構造を精密に理解することが不可欠である。そのためには、最表面、表層領域、固体内部の構造を計測する技術を相補的に活用することが重要である。さらに、物質や材料には、単結晶や多結晶のみならず、ナノ結晶や非晶質などの多様な構造が存在すると同時に、表面再構成などの周期構造、さらに原子空孔やボイドなどの多様な欠陥構造が存在する。このような多様な構造を原子レベルで解析できる計測技術の開発が期待されている。第三のニーズとしては、多様な物性や機能を計測することである。構造と機能は密接な関係にあり、ナノスケールで制御された材料におけるナノレベルでの構造と機能の同時計測が求められている。第四の要請は、多様な環境場における in-situ（その場）計測である。環境・エネルギー材料の重要性が高まるにつれて材料や素子の動作環境での計測技術へのニーズが増大している。特に太陽光発電材料や高性能二次電池材料の場合、動作環境でのナノレベルその場計測への期待が大きい。

ナノ計測センターは国内の大学・独立行政法人ならびに海外研究機関との連携や民間企業の研究者・技術者との共同研究を推進するとともに、成果を普及させるためのアウトリーチ活動を行ってきた。2011 年度以降においても、社会からの要請と物質・材料研究のニーズに応える先端的計測基盤技術を目指して努力したい。

謝辞

ナノ計測センターでは年度毎のセンターならびにプロジェクトの運営や研究方針などに的確な助言を頂くため、学識経験者によるアドバイザリーボードを設置した。アドバイザーの諸先生方（幾原雄一教授（東京大学大学院）、二瓶好正教授（東京理科大学）、松本吉泰教授（京都大学大学院）、森博太郎教授（大阪大学超高圧電子顕微鏡センター）、森田清三教授（大阪大学大学院）、和田仁教授（東京大学大学院））にはセンターの研究活動の推進に多大な貢献を頂いた。この場を借りてナノ計測センターの活動にご協力を頂いた皆様に厚く御礼を申し上げる。

参考文献

1) D. Fujita, M. Kitahara, K. Onishi and K. Sagisaka: Nanotechnology **19** (2008) 025705.
2) H. Jin, H. Shinotsuka, H. Yoshikawa, H. Iwai, S. Tanuma and S. Tougaard: J. Appl. Phy. **107** (2010) 083709.
3) K. Kimoto, R. J. Xie, Y. Matsui, K. Ishizuka and N. Hirosaki: App. Phys. Lett. **94** (2009) 041908.
4) M. Takeguchi, A. Hashimoto, M. Shimojo, K. Mitsuishi and K. Furuya: J. Electron Microscopy **57** (2008) 123.
5) Y. Kakitani, Y. Koyama, Y. Shimoikeda, T. Nakai, H. Utsumi, T. Shimizu and H. Nagae: Biochemistry **48** (2009) 74.
6) S. Sadewasser, P. Jelinek, C.-K. Fang, O Custance, Y. Yamada, Y. Sugimoto, M. Abe and S. Morita: Phys. Rev. Lett. **103** (2009) 266103.

計算科学センターの５年

ーシミュレーションと理論によるマルチスケールな物質・材料探索ー

センター長　大野 隆央

１．センターの目的

持続可能な社会を支える物質・材料の開発・改良を行うための研究基盤技術として、計算材料科学は不可欠である。本研究センターの目的は、ナノ領域で新しい機能を有する次世代材料を実現するための理論基盤の構築を推進し、デザインルールを探索し新規な物性・機能を提案することである。ナノ物質・材料及びナノ複合体を対象に、構造、電子状態、物性・機能の相関を統合的に解析するため、第一原理計算、超大規模解析、多物性・機能解析、マルチスケール解析等の先端的なナノシミュレーション手法を開発する。

２．活動概要

本研究センターは、第一原理物性 G、第一原理反応 G、粒子・統計熱力学 G の 3 グループから構成され、第一原理解析法、大規模解析、量子モンテカルロ法、分子動力学法、Phase-field 法等の様々な手法を用いて、物質・材料の物性・特性を、電子状態、電子相関、原子挙動の多様な視点から解析し予測することを目指した。この５年間の主な研究プロジェクトを以下に示す。

NIMSプロジェクト研究

・新機能探索ナノシミュレーション手法の開発（2006年度～2010年度）

その他、多数のプロジェクト研究に参加し、さらに萌芽的研究も行った。主な外部資金プロジェクトは以下のとおりである。

科学研究費研究

・第一原理オーダーN手法の開発とナノ物質への応用（2005年度～2008年度）

・ナノ構造形成・新機能発現における電子論ダイナミクス（2010年度～2014年度）

・六方晶窒化ホウ素結晶の高輝度深紫外線発光制御（2007年度～2009年度）

・MDおよび統計熱力学手法による金属ガラスのナノ構造解析（2003年度～2007年度）

戦略的創造研究推進事業（JST-CREST）

・Phase-field法による組織・特性予測法の確立（2003年度～2007年度）

・ナノ細孔中の液体の分子シミュレーション（2008年度～2012年度）

文部科学省ITプログラム

・革新的ソフトウェアの研究開発ーナノ物質材料マルチスケール機能シミュレーション（2005年度～2008 年度）

・イノベーション基盤ソフトウェアの研究開発ーナノデバイスシミュレーターの研究開発（2008年度～2012年度）

NEDO研究

・水素貯蔵材料先端基盤研究事業「金属系水素貯蔵材料の基礎研究」（2007年度～2010年度）

数値解析には NIMS 材料数値シミュレータを使用する。1996 年 3 月導入の初代システム NEC-SX4 から、NEC-SX5、HITACHI-SR11000 を経て、2009 年 3 月には SGI システム（6.7 TFLOPS）に更新され、計算能力は大幅に向上した。また、計算機リソースの効率的な利用を図るため、ITBL 協定機関との間で計算機リソースの一部開放と相互利用を行っている。

３．研究成果

この5年間の主な成果の一部を下記に紹介する。他にも多くの成果があり、その詳細に関しては本研究センターのホームページ等をご覧下さい。

3-1 第一原理計算手法の開発

第一原理電子状態計算は、物質・材料の構造・物性・機能を高精度に解析・予測する代表的な計算手法である。東京大学生産技術研究所と共同して、ナノ物質の構造、及び物性・機能を解析する第一原理計算プログラム PHASE を開発した[1]。PHASE は、ナノ物質の原子構造・電子構造等の基礎物性の解析に加えて、格子振動、電子系及び格子系による誘電応答、非線形光学応答等の様々な物性・機能の解析、STM、XPS 等の実験結果の解析、等多くの解析機能を有する。また、多重並列化等の高速化アルゴリズムの開発・導入により、シリコン半導体中の浅い不純物準位（図 1）のような nm スケールに拡がった電子状態の解析等、1 万原子規模の大規模な高精度第一原理計算が可能である[2]。

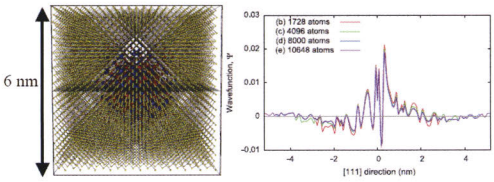


図1 Si中のAs不純物準位の波動関数

3-2 第一原理オーダーN 法の開発

通常の第一原理計算手法では計算量が原子数 N の 3 乗に比例して急激に増加する。このため、数千原子以上を含む大規模系に対して第一原理計算を実現するのは大変困難である。我々は、英国ロンドン大学（UCL）のグループと協力して、計算量、メモリ量が N に比例するオーダーN 法第一原理計算プログラム CONQUEST を開発している。並列化効率の向上、計算安定性の改善により、半導体表面構造や巨大生体分子に対して、数千、数万原子を含む超大規模系に対する第一原理計算による全エネルギー計算、構造最適化が可能となってきた。

応用研究例として、Si(001)基板上にエピタキシー成長した Ge ナノ構造の安定性に対する研究を行った。この系の 2 次元的成長で見られる 2xN 構造と、3 次元的成長の初期に現れるハットクラスターと呼ばれるピラミッド型構造の二つの構造の安定性を調べた。3 次元構造に対しては、エッジ構造、ファセット構造が異なる 3 つの構造モデルを考慮し、ハットクラスターのサイズが異なる数千から数万の原子を含む系に対して、第一原理計算に基づく構造最適化を行うことに成功した [3]。図 2 左に、計算に用いた最大サイズの系（約 2 万 3 千原子）の構造を示す。同様の計算を 2 次元構造に対しても行い、吸着 Ge 被覆率が 3 程度の時に、安定構造が 2 次元から 3 次元に変化することを示した。これらは実際に観測されている実験結果と一致する。今後、大規模第一原理計算によって、ナノ構造の成長機構解明、設計が行える事が期待できる。また、生体分子系に対するオーダーN 法第一原理計算も開始し、多数の水分子に囲まれた DNA の複雑系に対してセルフコンシステント第一原理計算を安定して行える事を示した [4]。さらに、我々がオーダーN 法を実現するのに用いている密度行列最適化手法が極めて精度の高い手法であることを確認した。タンパク質の系に対しても同様の結果が得られている。

さらに、プログラムの並列化効率を向上させ、テスト系への計算結果等から、次世代計算機に

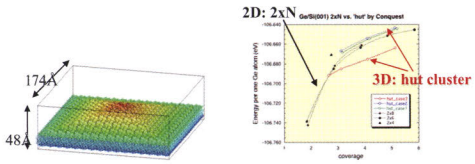


図2 計算に用いたGe/Si(001)ハットクラスターの構造（左図）と2次元2xN構造と3次元ハットクラスター構造の吸着Ge 1原子あたりのエネルギー

よって数百万原子系に対する第一原理計算が実現可能であることを示した。これらの結果は CONQUEST がこの分野で世界をリードするプログラムであることを示している。

3-3 ナノ物質の伝導特性解析手法の開発

ナノ構造を通した量子論的な電子伝導は、Si-CMOS デバイスのみならず、beyond CMOS 領域にある分子・スピントロニクスにおいて重要な特性である。量子論的な伝導特性を高精度に解析するための第一原理的解析手法を開発し、金属電極に挟まれた有機分子からなる分子接合系等に適用して、分子センサー・分子ダイオード等の新規な伝導機能を予測・提案した。金電極で挟まれた鉄ポルフィリン分子接合系（図 3 左）においては、鉄ポルフィリン分子は酸素・一酸化炭素等の低分子を吸着し、この低分子吸着により電流・電圧特性が変化（図 3 右）するため、伝導特性変化から吸着分子種を識別する分子センサーとしての機能する可能性を提案した [5]。

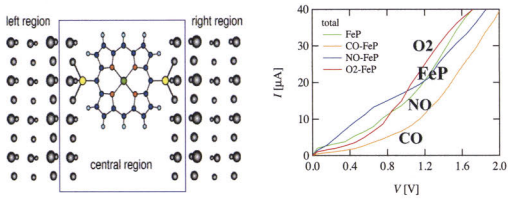


図3 鉄ポルフィリン分子接合系と低分子吸着時の電流・電圧特性

3-4 Massless Dirac cone を持つ有機導体の第一原理計算による電子状態の解明

α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ がグラフェンと同様にフェルミ準位近傍で massless Dirac cone を持つ特異な電子状態を持つ可能性が日本のグループのモデル計算により示唆されていた。第一原理計算によりフェルミ準位近傍で mass -less Dirac cone を持つことを世界で初めて確認し、実験とも定量的に比較を行い信頼に値するこの物質のモデル導出することにも成功した [6]。

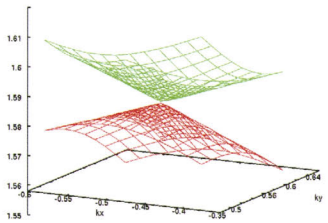


図4 α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$のHOMO(赤)–LUMO(緑)バンドの電子状態

3-5 金属酸化物分子への拡散量子モンテカルロ法の適用

酸化物金属分子は強相関電子系であり、大きなスピンが存在することから、密度汎関数により正確な状態及び全エネルギーの定性的な予言が難しいことが知られている。基底関数の依存性が少なく、電子間相互作用の効果を最も精密に調べることのできる理論手法である拡散量子モンテカルロ法によりマンガン酸化物分子の計算を行い正確なエネルギーを計算により予言し、従来の密度汎関数法による結果との比較を行い、シミュレーションに使うべき交換相関相互作用を明らかにした[7]。

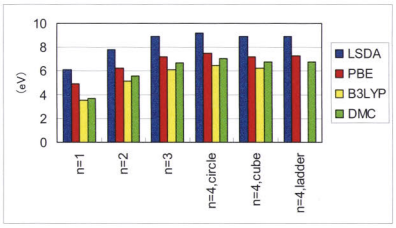


図5 $(MnO)_n$分子のunit formula毎の結合エネルギー

3-6 遷移金属錯体系の協力的相互作用の研究

遷移金属錯体系には、温度、圧力、光等の外場による刺激で双安定状態間の相転移現象を示す一群があり、現象の多様性のみならず多機能性材料への応用の可能性からも注目されている。スピンクロスオーバー（SC）化合物系等が典型例である。従来のSC相転移の研究は、現象論的取り扱いに限られていたが、ミクロな視点から協力現象において重要な役割を担う弾性相互作用にもとづくモデルの構築を行い、分子動力学（MD）法等を用いた物性の解析方法を開発した。

その結果、局所的な格子歪みが協力的弾性相互作用を生み出し、局所的な構造変化からグローバルな構造変化に至る核生成機構及び相転移機構の知見を得た。この弾性相互作用系の核形成やドメインダイナミクスにおいては、系の表面や界面が重要な役割を担っており、ドメイン形成や相転移のダイナミクスは、系の境界条件によって大きく異なることを見出した[8]。

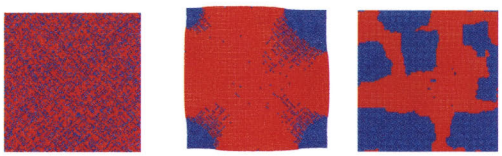


図6 核生成およびドメイン形成の様子．(a)弾性相互作用系．バルク中．(b)弾性相互作用系．自由境界．(C)短距離相互作用系

3-7 BN等の層状化合物の第一原理計算

六方晶層状構造である*h*-BN及びsp^3結合による四面体構造を1次元的に積層した5H-BNを皮切りに、BN,SiC,AlNの各ポリタイプ構造（図7にあるように2H～12H[一部30H]まで扱った）の安定構造とその電子状態を求めた[9]。第一原理計算の結果、BNとAlNポリタイプに関して、hexagonality（ポリタイプ構造内の六方晶的な層の数と全層数との比）と全エネルギーが密接な関係を持つことが分かった。これは最短の第3隣接原子対（陽イオンと陰イオンの対）の存在（この数がhexagonalityと関係）に起因する。共有結合性が重要なBNではこの第3隣接原子対がより少ない構造がより安定となる。一方イオン性の強いAlNでは当該原子対が多い構造が安定となることが分かった。

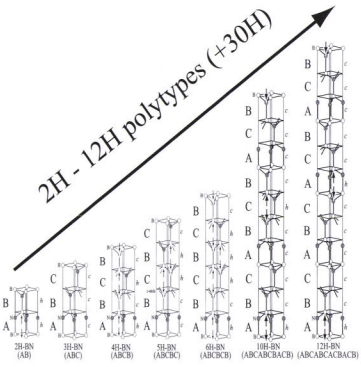


図7 2H,3H,4H,5H,6H,10H,12Hポリタイプ構造（30Hは省略）

3-8 複雑な酸化物の現実的モデル化

この研究では、様々な酸化物の性質を説明する物理的に意味のあるモデルでありかつ第一原理電子状態計算に基礎をおいた解として導いている。実際にはペロブスカイト酸化物等の電子的磁気的性質を調べるために用い、特に、構造や軌道、

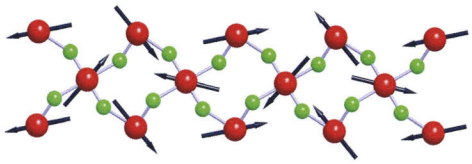


図8 $TbMnO_3$の平衡磁気構造（赤：Mn、緑：O）

磁性等の自由度の役割を研究し、反転対称性を破る磁気秩序が磁性と強誘電性の結合（マルチフェロイシティ）を説明するというモデルを $BiMnO_3$ や $TbMnO_3$, $HoMnO_3$ で提案した。

3-9 第一原理計算を用いた実測値再現と材料特性の解明

局在化軌道に基づく新しい光学特性の計算手法を確立し、典型的なガラス物質の非線形光学特性の起源を明らかにするとともに、計算プログラムを一般に公開した[10]。また原子核近傍の電場勾配計算に基づくメスバウワー分光スペクトルの再現による次世代赤外線通信材料の短距離秩序の解明、遷移状態計算や摂動計算による光電子スペクトルやフォノンスペクトル、熱力学的特性の再現による新しいホウ化物金属表面超構造(図)の解明等に成功した[11]。

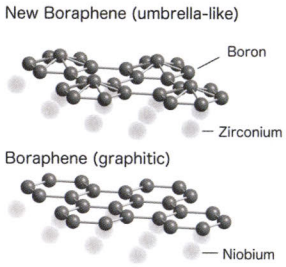


図9 ホウ化物表面構造．（上）新しい構造（下）ボラフェン

3-10 CNT束の機械的・電気的性質

カーボンナノチューブ（CNT）は、代表的なナノ構造物質として、特に一本一本のチューブの特性・制御法について多くの研究がなされている。我々は、NT の集合体としての特性について理論予測を行った。半導体的性質を示す NT の束を構成し、チューブに垂直な向きに圧縮応力をかけ、構造の変化や電子状態の変化を非経験的に導いた。その結果、わずかの圧縮で金属化することや不連続な変形挙動を示すことが導かれた[12]。

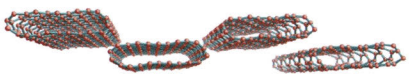


図10 計算による6.7GPa応力下でのCNTの変形

3-11 光学的断熱操作による物質状態制御理論の構築

物理定数と元素種を入力として物質特性を決定しようとする第一原理計算とは相補的な方法論に、第二量子化法に基づいた有効模型理論がある。この枠組は、物質中の本質的自由度に着目し、その振る舞いを規定する行列から出発し、各種数学手法を駆使して物性の理解と新規現象の開拓を目指している。その立場から、物質の光学的性質の理解と、外場による高次物質機能設計を狙った光学的手段による物質状態制御を考察してきた。特に後者について、光の特性を有効活用することで物質状態を操舵する光学的断熱操作を提案し、これを用いて１次元有機導体及びナノチューブ物質での非線形電気分極[13]と、２次元トポロジカル絶縁体での特異電気伝導現象[14]を理論的に予測した（図 11）。

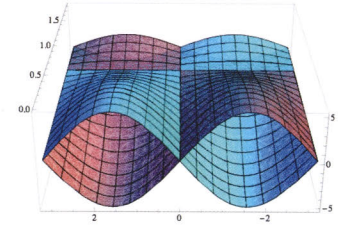


図11 本理論から得た2次元トポロジカル絶縁体の相図．横軸がスピン軌道相互作用の大きさ、縦軸が試料作成時の基板効果、奥行きが照射光強度で、薄皮の内部が特異な電気伝導を与える領域、外側が絶縁領域．2色は伝導方向の違いを意味する

3-12 バンド構造を反映した量子ホール効果の理論

一様磁場中の２次元系では、ホール伝導度が量子化される現象が「量子ホール効果」として知られている。量子化された伝導度は占有状態に対する位相不変量(チャーン数)で表現される。

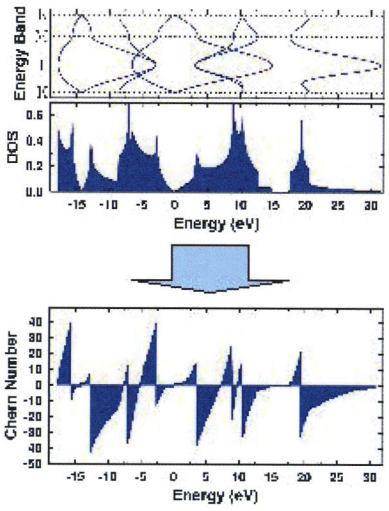


図12 グラファイトのバンド構造（上）と導かれたチャーン数（下）

我々は現実的なバンド構造に対して位相不変量を数値的に求める手法を開発し、グラフェンのマルチバンドモデルに応用した[15]（図 12）。

3-13 第一原理状態図計算

強度や延性などの材料特性はその材料を構成する相の構造や組織形態に大きく依存するため、特性の優れた材料を開発するには、状態図の情報が不可欠である。熱力学データの測定値が無い場合、あるいは安定に存在しないため測定できない場合に、第一原理計算による計算結果をCALPHAD 法のデータベースに変換して予測する方法が現実的である。

Ir-Nb 系合金は融点が高く、Ni 基耐熱合金と同様のγ(fcc)+γ' ($L1_2$) 2相組織が得られるため耐熱材料として注目されるが、合金設計、合金開発に不可欠な状態図情報が不十分である。熱力学解析に必要な化合物の生成エンタルピー等の基本的な実験データは極めて不足しているため、阿部ら[16]は、金属間化合物相の $Ir_3Nb(L1_2)$, $IrNb(L1_0)$, $IrNb_3(L1_2)$について生成エンタルピーを第一原理計算により求めた。各化合物相の自由エネルギーを副格子モデルで記述することにより、実験による相構成をほぼ再現した（図参照）。今後、準安定相の問題、有限温度における自由エネルギーの推定、TCP（Topologically Close-Packed）などの複雑な構造をもつ化合物の熱力学量の推定など、これまでには取り扱いが難しかった分野に広がっていくと思われる。

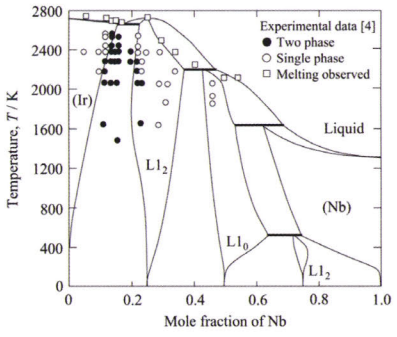


図13 Ir-Nb 2元系計算状態図

3-14 分子動力学法による金属ガラスの構造解析

バルク金属ガラスは極めて高いガラス形成能を有し、丸棒や板状等のバルク形状アモルファス試料を作製することができる。このため、新材料として注目されているが、金属ガラスの構造については未解明な点が多く、特に、金属ガラスの特徴である正 20 面体等のクラスターはある配置のパターンを形成しており、いわゆる中距離秩序構造（Medium Range Order, MRO）と呼ばれているが、詳細は不明であった。下野ら[17]は、A-B 2 元系合金について、原子間相互作用として L-J 2 体ポテンシャルを用いた分子動力学法により、液体状態から急速冷却することによりガラス（アモルファス）構造を作成し、構造解析を行った。この系でのガラス構造の特徴である正 20 面体構造クラスターに着目して解析を行った結果、存在する正 20 面体構造クラスターの分布に明らかな対称性は認められないが、図 14 に示すように、互いに連結したネットワーク構造が存在することを明らかにした。冷却直後の状態(a)では、正 20 面体クラスターそのものの密度が少なく、その結合もまばらであるが、ガラス転移温度直下での時効熱処理により結合が全体に広がりネットワークを組む（パーコレーション(b)）ことが分かった。

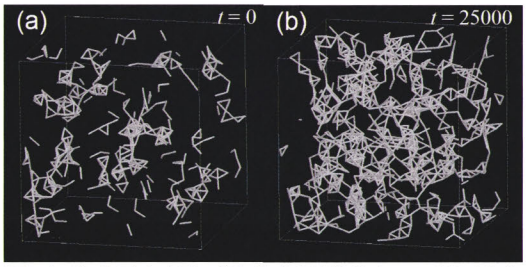


図14 急冷時(a)及び時効処理後(b)のA40B60金属ガラスにおける正20面体クラスター間結合の空間分布

3-15 Phase-field 法による鉛フリーはんだミクロ組織の解析

Phase-field 法を用い、ミクロ組織の制御因子を評価し、得られた情報を材料開発に還元するための研究を行った。環境への配慮からはんだの「鉛フリー」化が義務付けられ、代替合金として Sn-Ag-Cu 系の研究が行われている。しかし、実用化には様々な課題があり、その一つに、はんだ付け表面に樹状組織（ミクロ組織）が現れて表面が荒れる問題があった。このような樹状組織の生成割合は、平衡論的な熱力学理論では説明できない。そこで動的な変化過程を解析できる Phase-field 法によって、ミクロ組織の支配因子の計算を行った[18]。Sn-Ag-Cu 系はんだのミクロ組織は主に表面を荒れさせる樹状組織とそうではない共晶組織によって構成される。初晶 Sn_6Cu_5 の析出に対する駆動力が臨界値に達すると共晶凝固が開始すると仮定して計算した結果、Cu の添加量が共晶相量を支配していることが分かった。図 15 に Cu の添加量と共晶率の関係を計算した結果を示す。

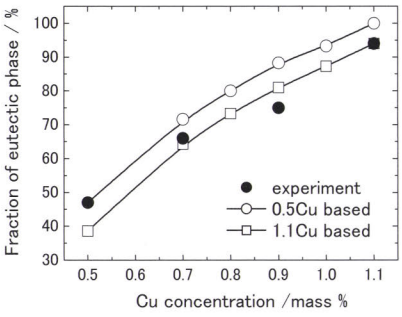


図15 Cu添加量と共晶率の関係

3-16 Fe-Cu-Mn-Ni 系合金における Cu 析出の Phase-field シミュレーション

Fe-Cu-Ni-Mn4 元系合金は軽水炉圧力容器鋼の基本成分系である。特に、Cu の析出が材料の脆化の原因と考えられ、Phase-field 法により、Cu 析出粒子の界面偏析が解析可能であることが示された[19]。図 16 は 873K 時効における Fe-15at%Cu-1at%Mn-1at%Ni 4 元合金の組織形成で、上段が Cu 濃度(青:0%Cu, 黒:100%Cu)、中段が Ni 濃度(黒:0%Ni, 白:10%Ni)、及び下段が Mn 濃度(黒:0%Mn,白:10%Mn) を明暗で表現している。Cu について黒から赤の変化は bcc から fcc への変化に対応する。初期に Cu(bcc) 相が形成され、Mn と Ni は Cu-rich 相に分配されるが、時効の進行に伴い Ni は Cu(bcc)析出相の界面に若干濃化するが Mn は偏析しない。Cu(bcc)が fcc に変化すると、Ni と Mn は界面に偏析し、偏析傾向も強まる。Mn や Ni の界面偏析は他の研究者によって実験的にも確認されており、本結果は圧力容器の機械的性質を理解する基本情報を与える成果と考えられる。

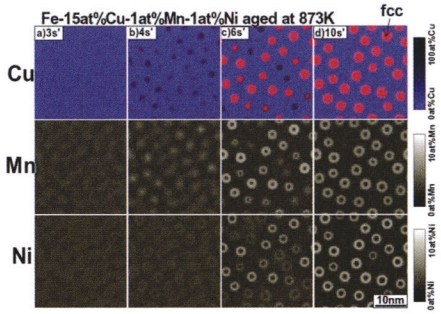


図16 873K時効におけるFe-15at%Cu-1at%Mn-1at%Ni合金の組織形成シミュレーション

4．今後の研究動向

計算科学の進展には、解析理論や数値解析手法の進歩とともに、計算機パワーの進展が不可欠である。計算機の性能は 10 年で約 1000 倍、という驚異的な速度で向上しており、現在、ピーク性能 10 PFLOPS 級の「次世代スーパーコンピュータ（京）」の開発が進められ、数年後には確実に、ハイエンド計算機のピーク性能はペタ・フロップスの時代を迎える。今日、持続可能な社会を構築するため、環境・エネルギー問題の抜本的な解決が模索され、革新的な原理・概念、新規な物質・材料の探索が社会的な課題となっている。計算科学は、新しい方法論・アルゴリズム・ソフトウェアの研究開発を深化させ、発展を続ける計算機環境を効率的に最大限に活用することによって、より現実に近い条件で複雑な現象を解析・理解し、新たな可能性を系統的に探究する重要な手段として、物質・材料研究を大きく進展させるものと期待される。

参考文献

1) T. Ohno, et al.: Proceedings of SC07 Conference (Reno, November, 2007).
2) T. Yamamoto, et al.: Physic Letters A **373** (2009) 3989.
3) T. Miyazaki, et al.: J. Phys. Soc. Jpn. (Letters) **77** (2008) 123706.
4) T. Otsuka, et al.: J. Phys. Condens. Matter. **20** (2008) 294201.
5) H. Kondo, et al.: to be published in J. Phys. Chem. C.
6) H. Kino, et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 105001.
7) H. Kino, et al.: J. Comp. Theor. Nanoscie. **6** (2009) 2583.
8) M. Nishino et al.: Phys. Rev. B, **82** (2010) 020409R.
9) K. Kobayashi and S. Komatsu: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 084703.
10) S. Suehara, T. Konishi, and S. Inoue: Phys. Rev. B **73** (2006) 0922031.
11) S. Suehara, T. Aizawa, T. Sasaki: Phys. Rev. B **81** (2010) 085423.
12) D. Chen et al.: Phys. Rev. B **77** (2008) 125412.
13) J. Inoue: Phys. Rev. B **81** (2010) 125412.
14) J. Inoue and A. Tanaka: Phys. Rev. Lett. **105** (2010) 017401.
15) M. Arai, Y. Hatsugai: Phys. Rev. B **79** (2009) 075429.
16) T. Abe, et al.: Comp. Coup. Phase Diagrams and Thermochemistry **32** (2008) 353.
17) M.Shimono and H.Onodera: Mater. Sci.Forum, 539-543 (2007) 2031.
18) M. Ode, et al.: J. Electron. Mater. **36** (2006) 1969.
19) T .Koyama, et al.: Mater. Trans., **47** (2006) 2765.

量子ドットセンターの５年

―高度ナノ構造制御・創製技術の開発―

センター長　迫田 和彰

１．センターの目的

「量子ドットセンター」という名称は、前センター長の小口信行氏の命名による。小口氏は量子ドット研究の創成期（1990 年頃）に「液滴エピタキシー法」（図 1）を考案して、世界に先駆けて量子ドット（ナノ結晶）の自己成長に成功した[1]。研究の初期にはⅡ-Ⅵ族半導体が主な対象であったが、その後はⅢ-Ⅴ族半導体、特に AlGaAs 基板上の GaAs 量子ドットの自己成長が中心テーマとなった[2]。これは一つには、GaAs/AlGaAs 系が格子定数の差の小さい、いわゆる格子整合系であって、もう一つの自己成長法である Stranski-Krastanov 法（SK 法）では作製できないことによる。

本稿で詳しく述べるように、この系に着目したことは実に卓見であり、この 5 年間の研究の成果によって SK 法では不可能な等方的で内部ひずみが無く、極めて良質な量子ドットが実現できた。この成果により、基礎科学の分野でたいへん重要な少数多体系の電子相関の研究に格好の舞台を提供するとともに、秘匿性の高い情報通信の実現などに必要な量子もつれ合い光子の新しい発生技術に道を開いた。

このような背景から、量子ドットセンターの研究目的は、第 1 には液滴エピタキシー法を中心とする結晶成長技術の高度化による良質の半導体ナノ構造の創製、第 2 には顕微分光法や精密な表面解析技術によるナノ構造の評価･解析、第 3 には量子ドットの特長を生かしたデバイス応用の探索である。また、第 4 の目的として、ナノフォトニクス技術との融合による、新規な光機能の開拓を目指した。

２．活動概要

研究目的を達成するために、この 5 年間の研究プロジェクトにはナノ構造創製、ナノフォトニクス、高分解能電子顕微鏡など、分野の異なる研究者が参加し、互いに協力して研究を進めた。特に、液滴エピタキシー等による試料作製と単一ドット分光による特性評価は研究プロジェクトの両輪であり、両者が緊密に協力したことで次節以下で述べるような優れた研究成果が得られた。

ナノフォトニクス分野においても、フォトニック結晶共振器による GaAs 量子ドットの発光増強の実現や、プラズモン共振器による偏光制御された 2 波長赤外発光、色素会合体ナノファイバーにおけるポラリトン光伝搬の発見、等電子トラップによる単一光子発生等、オリジナリティの高い研究成果が得られた。

この間、常勤研究者とポスドクによるセミナーを計 114 回開催し、研究動向についてセンターメンバー全員で情報共有することでプロジェクト研究の促進を図った。外部連携については、ミラノ大学（イタリア）、フィレンツェ大学（イタリア）、INSA（フランス）、ノッティンガム大学（イギリス）などと MOU を結んで共同研究を行うことなどで、プロジェクトの効率的な実施を図った。さらに、2010 年 5 月 30 日～6 月 3 日にはつくば国際会議場で、International Conference on Nanophotonics 2010 を米国光学会（OSA）との共催で開催し、国内外から約 300 名の参加者を得て、本プロジェクトの研究成果を発表するとともに、この分野の国際交流に貢献することができた。

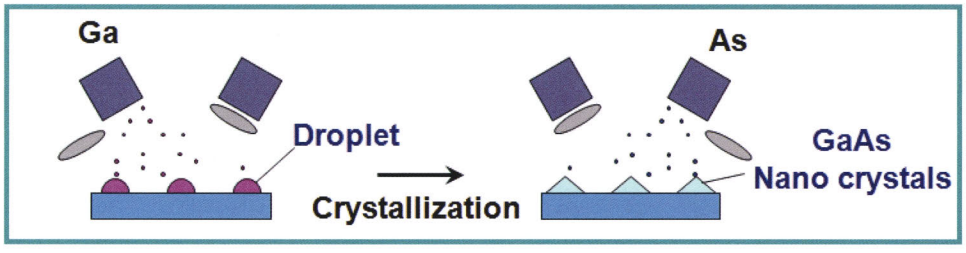


図1 液滴エピタキシー法の原理

3．研究成果

3-1 液滴エピタキシー法の高度化

ナノメートルサイズの量子ドット中の伝導電子やホールは、量子閉じ込め効果により、ドットサイズに依存した離散的なエネルギー準位をとる（図 2）。また、荷電粒子間の距離がバルク結晶よりも小さく、強いクーロン相互作用が働くので励起子が安定化する。さらに、キャリア数の調節が容易で単一光子発生が可能といった特徴がある。

通常行われるように、量子ドット（GaAs）を取り囲むバリア層（AlGaAs）を光励起してキャリアを注入する場合（図 3）、励起光強度の調節によりドット内のキャリア数を調節できる。単一ドット分光法で蛍光スペクトルを測定すると、励起子、正負のトリオン、励起子分子（図 4 参照）の鋭い発光線を観測できる。水素原子（H）になぞらえると、励起子⇔H、トリオン⇔H^-、H_2^+、励起子分子⇔H_2 の対応関係があるが、原子の場合とは異なって、量子ドットではドットの大きさを変えることでクーロン相互作用や交換相互作用の大きさを変化させることが可能であり、少数多体系の電子相関を研究する格好の舞台を提供する。さらに、電子とホールの対消滅による励起子分子から励起子への光学遷移、および、それに引き続く励起子から基底状態への光学遷移により（図 5）、量子暗号通信などで必要な量子もつれ合い光子対が生成可能である。

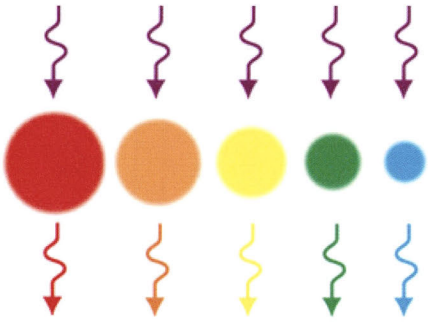


図2 ドットサイズによる蛍光波長の変化

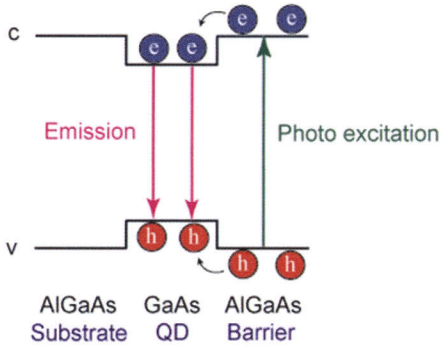


図3 光励起によるキャリア注入

しかし、広く用いられている SK 法による歪み系量子ドットの自己成長では、基板と量子ドットの格子定数の差に起因する内部応力により、キャリア間のクーロン力に匹敵するほどの大きなピエゾ電場がドット内に発生して、エネルギー準位をランダムに大きくシフトさせてしまう。また、ドット形状の異方性に伴う閉じ込めポテンシャルやピエゾ電場の異方性によって、本来は縮退していて円偏光の発光を与える $J_z = \pm 1$（J_z は全角運動量の基板に垂直成分）の励起子準位が、直線偏光の発光を与える 2 つの準位に分裂する（Fine-Structure Splitting、図 5）。このような励起子準位のシフトや分裂は交換相互作用の量子サイズ効果を覆い隠してしまうので、少数多体系の電子相関の研究にとって大きな障害になっている。さらに、量子もつれ合い光子対の発生においては、2 つの経路で発生する 2 組の光子対が互いにエネルギー的に区別されてしまうので、もつれ合いの程度を減少させるという問題を引き起こす。

これに対して、液滴エピタキシー法による格子整合系量子ドットの自己成長では、基板と量子ドットの格子定数が等しいので、内部応力に

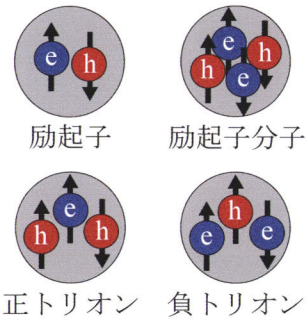


図4 量子ドットに捕捉されたキャリア
（e: 電子，h: ホール）

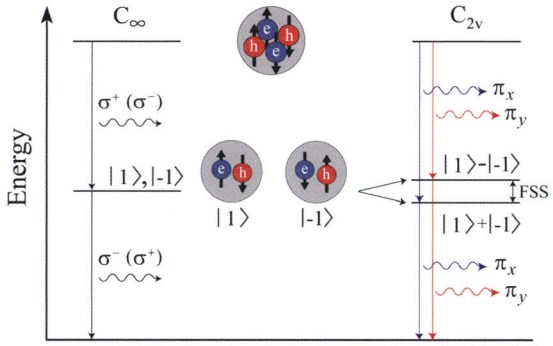


図5 量子ドットの励起子分子からの発光過程

よるピエゾ電場が生じないという極めて優れた特長をもつ。そのため、液滴エピタキシー法による量子ドットは、少数多体系の電子相関の研究やもつれ合い光子対発生の検証実験にとって理想的な材料である。

しかし、液滴エピタキシー法では Ga 液滴の形状保持のために、砒素分子線を供給して GaAs 結晶を作製する際の試料温度を 200℃以下に抑える必要があった。結晶化後の GaAs 量子ドットについても形状保持の目的から従来は、AlGaAs キャップ層の成長温度を 200℃以下に抑えていた。この低温成長プロセスにより、過剰の砒素原子の取込み等による結晶品質の低下が生じていた。ところが、400℃でアニーリングを試みたところ GaAs 結晶の形状変化が僅かであることを発見し、同じく 400℃でキャップ層成長が可能であることを見出した。これにより結晶品質と光学特性が大幅に改善できた[3]。

図 6 は単一ドット分光法で測定した発光スペクトルの線幅(均一幅)のヒストグラムである。400℃でのアニールとキャップ層成長で均一幅が劇的に減少することが分かる。バリア層の光励起によるキャリア注入の場合、バリア層の欠陥準位に捕えられたキャリアがドット中のキャリアにランダムなクーロン力を及ぼして、電子準位が時間的に揺らぐこと（スペクトル拡散）が知られている。定常光測定ではこのランダムなスペクトルの揺らぎが均一幅として観測される。したがって、均一幅の劇的な減少は欠陥準位の減少を意味する。また、励起子の蛍光寿命も 400℃のアニールにより 2 倍程度に伸びていることから、欠陥準位の低減による無輻射再結合の抑制も結論できる。

次に、従来から使用してきた AlGaAs (100) 基板面に代えて、より対称性の高い(111)A 面を用いることで、生成する量子ドットの円対称性を向上させることに成功した。この結果、構造異方性に伴う微細構造分裂幅も格段に減少し、図 7 に示すように、ドットのサイズに依らず(したがって、ドットの発光エネルギーに依らず)、世界最高レベルの小さな分裂幅を達成した[4]。

励起子のエネルギー（したがって、ドットサイズ）の異なる多数の GaAs 量子ドットについて、正負のトリオンと励起子分子の結合エネル

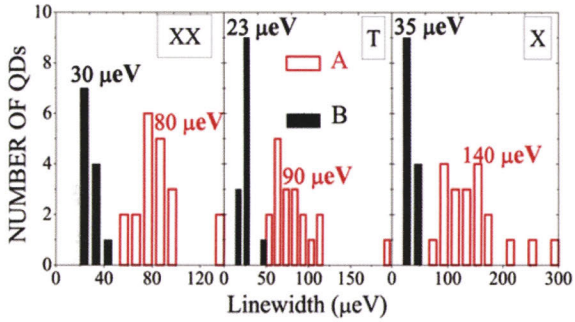


図6 均一幅のヒストグラム．(A)従来法，(B)400℃でアニールとキャップ層成長．X:励起子，T:トリオン，XX:励起子分子

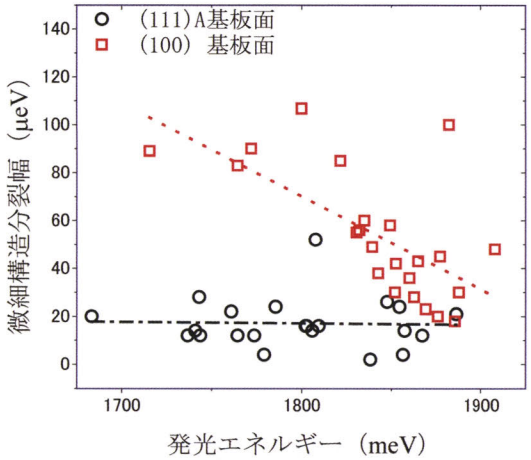


図7 GaAs量子ドットの微細構造分裂幅

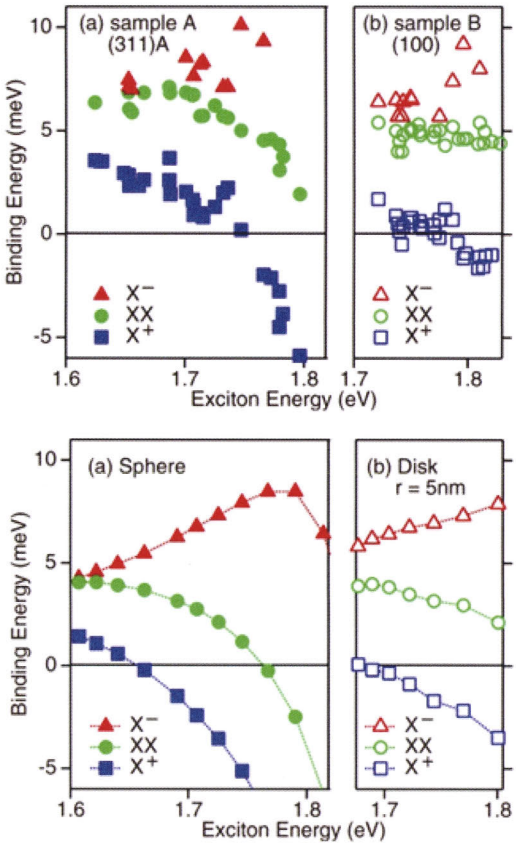


図8 トリオン（X^-, X^+）と励起子分子（XX）の結合エネルギーのドットサイズ依存性
上：実測値，下：理論値

ギーを単一ドット分光法で測定した。SK 法による歪み系量子ドットの場合、内部ひずみに伴う大きなピエゾ電場や構造異方性の影響で、これらの結合エネルギーはランダムに分布する。これに対して液滴エピタキシーによる格子整合系量子ドットでは、図 8 に示すように滑らかな依存性が観測された [5]。量子モンテカルロ法による理論値とも整合する測定結果が得られたことから、トリオンや励起子分子などの少数多体系の電子相関の研究に格好の試料であることが証明された。

3-2 フォトニック結晶光共振器による発光促進効果の検証

ナノテクノロジー融合センターの協力を得て、GaAs 量子ドットを埋め込んだフォトニック結晶光共振器を作製した（図 9）[6]。光共振器は、厚みが約 1μm の GaAs 基板に電子線リソグラフィで周期的に空気穴を開けて作製した。SEM 像中央の空気穴の存在しない部分が共振器として働く。共振波長は空気穴の周期（格子定数、a）を変化させることにより調節できる。

種々の周期をもつ共振器を作製して発光スペクトルを測定したところ、共振波長に一致する量子ドットの発光が強く観測された（図 9）。また、時間分解測定で蛍光寿命の短縮も観測されたことから、光共振器による発光促進効果（パーセル効果）が確認できた。パーセル効果はこれまで InAs 量子ドット（発光波長は 1.3μm 程度）などでも観測されている。GaAs 量子ドットの場合、発光波長が 0.75μm 程度で InAs の約半分であることから、フォトニック結晶共振器の格子定数も約半分の 200nm にしなければならず、このような小さなフォトニック結晶共振器を作製してパーセル効果を確認したのは、この研究が最初である。

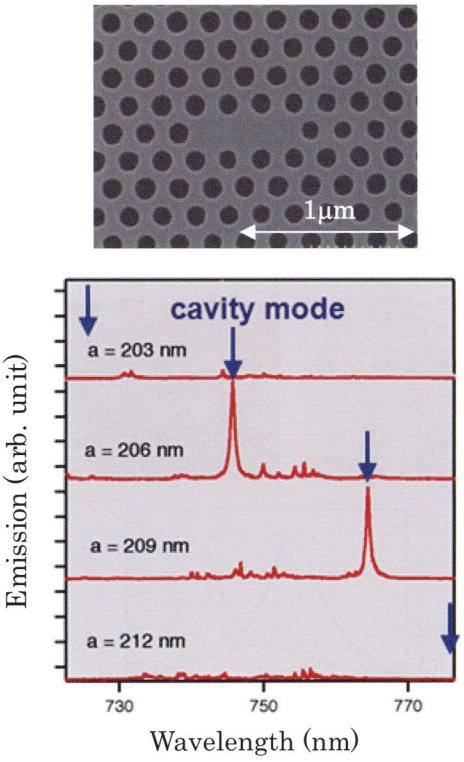


図9 上：フォトニック結晶光共振器の SEM像，下：発光スペクトル

3-3 GaAs 量子ドットレーザー

結晶品質の良い GaAs 量子ドットが得られたので、一つ目のデバイス応用としてレーザーのプロトタイプを作製した。まず、パルス光励起による室温までのレーザー発振を確認した。[7] 次に、量子ドット層を p 型と n 型の AlGaAs 層で挟んだ電流注入型のレーザーを作製した（図 10）。その際、量子ドットの発光波長を揃えて効率的なレーザー発振を実現するために、低砒素圧での結晶成長や高温熱処理による高さの均一化など、ドットのサイズ揺らぎを低減する工夫を行ったところ、不均一幅が 14meV とたいへん小さな GaAs 量子ドットを得ることができた。77K においてパルス電流注入でレーザー発振が確認でき、その際の発振閾値電流は 8.4 kA/cm² であった。格子整合系量子ドットのレーザー発振は世界初である。

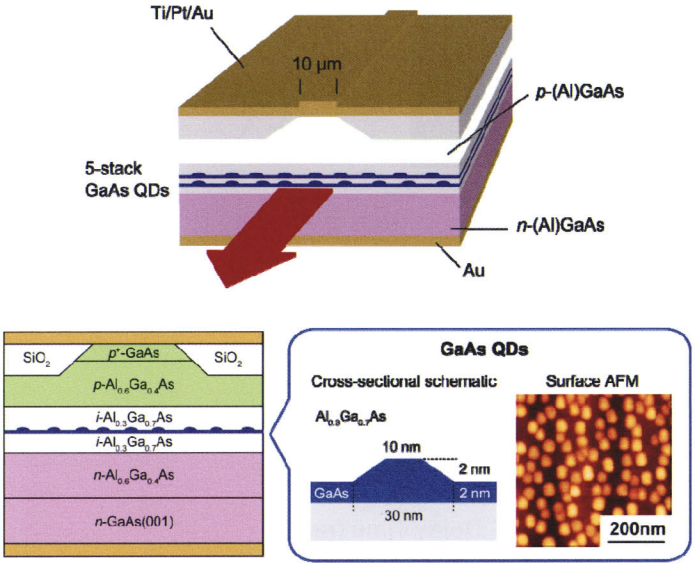


図10 GaAs量子ドットレーザー

3-4 等電子トラップによる単一光子発生

窒素不純物（N）をδドープしたGaP中の等電子トラップをMOCVD法で作製して、束縛励起子からのエネルギーのそろった単一光子発生に成功した（図11）[8]。量子ドットの離散的なエネルギー準位からの発光でも単一光子発生は可能であるが、発光波長がドットサイズに依存することが問題になる場合がある。これに対して等電子トラップの発光波長は結晶構造だけから決まるので、サイズ依存性の問題が無い。特に、MOCVD法で作製したGaP結晶は完全性が高く、残留ひずみや転移の影響が無いために、50 μeVという世界最小の不均一幅を達成した。

顕微分光法で測定した束縛励起子の発光の光子相関（図11）を見ると、遅延時間がゼロの時に2光子の同時検出の確率がほぼゼロであり、明瞭なアンチバンチングが観測されたことから、単一光子発生が検証できた。

3-5 プラズモン共振器による偏光制御された2波長赤外発光

先に述べたフォトニック結晶共振器に加えて、金属／誘電体／金属の3層構造（MIM構造）から成るプラズモン共振器に関しても、電磁波の効率的な閉じ込めや局所電場の増強効果について詳しく検討してきた。この成果に基づいて、厚み（w）が300 nm程度の空気ギャップをもつMIM共振器の2次元アレイを作製して、特性を調べた[9]。

図12に示すように、シリコン基板に周期的な線状の突起を形成してクロムと金の金属層を蒸着し、エポキシ樹脂に反転転写した後にシリコン基板をアルカリで溶解除去することにより、MIM構造（この例では誘電体は空気）の2次元アレイを作製した。その際、基板の線状突起はピッチ（p）が異なり、互いに直交するチェッカーボード構造とした。

プラズモン共振器の共鳴電場は空気溝と直交する方向に偏光しており、また、pの値に応じて共振波長が変化する。これを利用して、偏光制御された2波長赤外発光を実現した。図12に示すように、試料を200℃に加熱した時の赤外発光スペクトルは水平偏光（H）と垂直偏光（V）とで異なる波長にピークをもつ。このような赤外光源を用いることで、2種の有機材料の混合物の組成分析が、分光器無しで行えるなどの応用が期待できる。

3-6 会合体ナノファイバーにおけるポラリトン光伝搬の発見

チオシアニン色素が一定の条件の下で、100 nm程度の太さのファイバーやリング状の会合

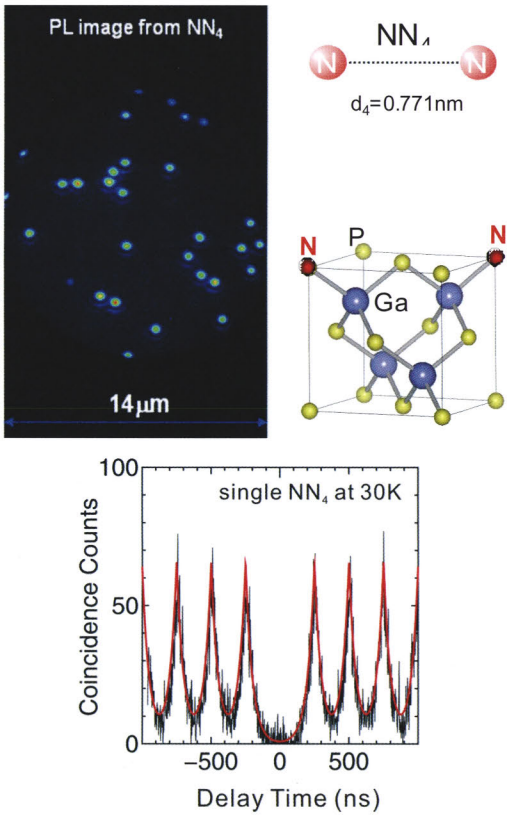


図11 上：GaP中のNN4等電子トラップの構造，
下：光子発生のアンチバンチング

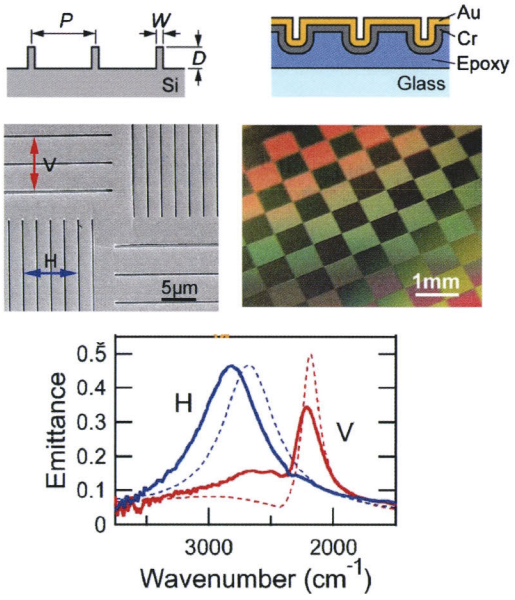


図12 プラズモン共振器アレイの作製プロセスと2波長赤外発光

体を形成することを見出した（図 13）。絞ったレーザー光でファイバーの一端を光励起すると、チオシアニンの発する蛍光が数百ミクロンオーダーの長距離にわたって伝搬することが確認できた。図にも示されているように、ミクロンオーダーの小さな曲率半径でファイバーを曲げた場合でも、大きなロス無しに光伝搬が観測された。

通常の光ファイバーに見られるような、コア部とクラッド部の屈折率差による全反射を利用した光伝搬の場合には、伝搬光の波長と同程度の曲率半径でファイバーを曲げれば、全反射条件が満たされないのでたいへん大きな伝搬ロスが生じる。したがって、会合体ナノファイバーの光伝搬機構は従来の光ファイバーとは全く異なる。

詳しい解析の結果、シアニン色素の電子励起状態と電磁波とが混然一体となった励起子ポラリトンによる伝搬であることが判明した[10]。したがって、会合体ナノファイバーは従来には無い全く新しいタイプのファイバーであり、光集積回路などへの応用が期待される。

4．今後の研究動向

液滴エピタキシーによる量子ドットの創製研究については、均一幅と微細構造分裂のいっそうの低減を行って、単一光子源やもつれ合い光子源としての性能実証に進む。GaAs 量子ドットレーザーについては、ドットサイズの均一性のいっそうの改善やドット数密度の増大などにより、発振閾値の低減と室温発振を目指す。また、量子ドットレーザーに期待される良好な温度特性を検証する。等電子トラップについては、すでにたいへん小さな均一幅と不均一幅が実現できているので、パーセル効果やレーザー発振、光子数のもつれ合い状態実現など、多くの応用の可能性がある。プラズモン共振器については、本稿で述べた赤外光源としての応用の他に、共振波長付近の波長領域で期待される負の屈折率を利用した、光波領域メタマテリアルとしての応用を探りたい。特に、非線形光学材料との組合せによる新規デバイスの実現が期待される。会合体ナノファイバーについては、励起子ポラリトンの伝搬特性をさらに詳しく解析して、いっそうの特性向上につなげたい。このように、第二期プロジェクト研究の成果は第三期プロジェクトの重要な要素技術であり、多くの応用展開が期待される。

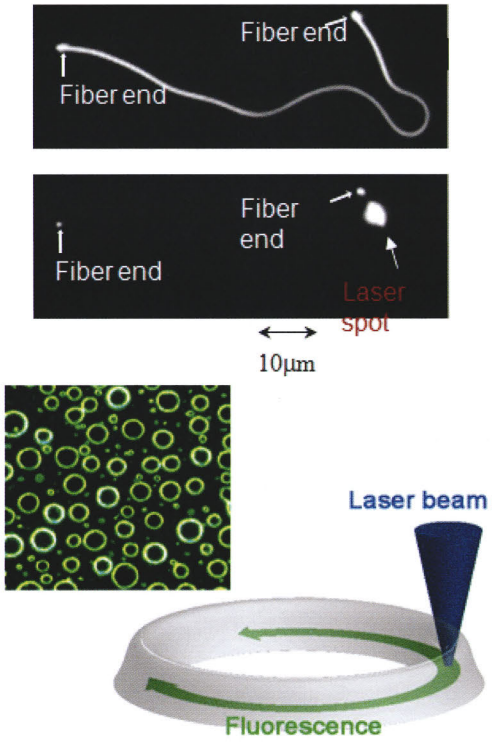


図13 会合体ナノファイバーによる光導波

参考文献

1) N. Koguchi, S. Takahashi and T. Chikyow: J. Cryst. Growth **111** (1991) 688.
2) 小口信行，渡邉克之，間野高明，黒田隆，迫田和彰：応用物理 **74** (2005) 343
3) T. Mano et al.: Nanotechnology **20** (2009) 395601.
4) T. Mano. M. Abbarchi, T. Kuroda, B. Mcskimming, A. Ohtake, K. Mitsuishi and K. Sakoda: Appl. Phys. Express **3** (2010) 065203.
5) M. Abbarchi et al.: Phys. Rev. B **82** (2010) 201301.
6) T. Kuroda et al.: Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 111103.
7) T. Mano, T. Kuroda, K. Mitsuishi, Y. Nakayama, T. Noda and K. Sakoda: Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 203110.
8) Y. Sakuma, M. Ikezawa, M. Watanabe and Y. Masumoto: J. Crystal Growth **310** (2008) 4790.
9) H. T. Miyazaki et al.: Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 141114.
10) K. Takazawa et al.: Phys. Rev. Lett. **105** (2010) 067401.

量子ビームセンターの５年

―ナノ物質・材料の創製・計測のための量子ビーム基盤技術の開発―

センター長　藤田 大介

１．センターの目的

「量子ビーム」とは、光量子、イオン、電子、中性子、中間子、ニュートリノ等のビームの一般的総称であり、加速器や高出力レーザー装置、原子炉等の施設から供給される種々の広範なビームを含む概念である。

ナノ物質・材料研究に大きな飛躍をもたらすには、量子ビームの持つユニークな特徴、すなわち高分解能性、高感度性、可干渉性、非平衡性、高制御性等を相補的に活用し、革新的なナノ材料創製技術や、他の手法では実現不可能な解析評価手法を開発することが有力である。しかし、それまでの量子ビーム技術では、「物質・材料へ適用する高度な構造解析技術の進展不足」、「ナノ材料創製、計測技術における技術的限界」等の問題があった。このため、第三期科学技術基本計画の重要政策（2005 年 4 月）において、融合領域の例として量子ビームが強調され、また、原子力委員会新計画策定会議（2005 年 4 月）において、放射線の積極的利用が謳われ、国は、高品位な放射光、中性子等を利用する「量子ビームテクノロジー」なども活用して、探索的な研究や新しい分野を開拓する研究を推進すべきとされた。

当機構の放射光、中性子ビーム、原子ビーム等による高度材料解析技術やイオンビームによる材料創製ポテンシャルを活用して、ナノ物質・材料の創製、造形、制御、計測に資する基盤技術を開発することにより、これらの社会的要請に応えることができる。本プロジェクトでは、先端的量子ビームを開発・利用し、物質・材料研究基盤を構築することを目的とした。

２．活動概要

まず、高輝度放射光を用いて従来の表面分析技術や顕微鏡技術等によっては観察・評価することが困難な「埋もれた」界面のナノ構造を超高分解能で非破壊的に解明する新解析ツールを確立し、専用ビームライン測定装置群の次世代化によってより複雑なハイブリッド構造を持つナノ材料の構造解析に成功した。また、中性子と放射光を包含する先導的粉末構造解析ソフトウェアを開発することで計測解析技術の複合的高度化を図った。次に NIMS の材料創製基盤との組み合せが物質・材料研究に新たな突破口を開くことを半導体・光・磁性・超伝導・電池・燃料電池材料などにおいて挑戦した。さらに、本プロジェクトでは、大電流重イオン・レーザー複合技術を開発し三次元ナノ構造の形成法を確立するとともに、その形成過程や構造の詳細を各種量子ビームを用いて評価することで、機能素子材料の開発を先導した。そして、イオンビームを用いた材料創製技術の高度化が、計測解析技術の複合的高度化により開かれた突破口から実用ナノ材料につながる方策となり得ることを示した。

３．研究成果

3-1 放射光によるナノ物質・材料研究基盤技術

3-1-1 表面・埋もれた界面の新しい計測技術

X線反射率法は、薄膜の深さ方向の精密構造（各層の膜厚や密度、表面・界面のラフネス等）を非破壊に与える分析技術である。これまで十分でないとされてきた微小領域または短時間での測定に関しても、最近大幅な高度化がなされつつある[1)]。

半導体検出器を用いて白色X線の反射スペクトルを測定するエネルギー分散型X線反射率法は、角度走査を行うことなく等価な情報を比較的迅速に取得できる技術として1970年代から知られていた[2-6)]。微小角域での $\theta/2\theta$ 走査を行う通常のX線反射率法に比べると、入射X線の照射している領域が常に固定されており、その大きさを小さくすることで、微小領域の分析も原理的に可能になる。にもかかわらず、実際には応用範囲がきわめて限られており、あまり普及していないのは、データの品質に関わる以下の問題点のためと考えられる。(1) 一度に取得可能なデータの横軸（散乱ベクトル）の範囲が、X線源の持つスペクトルの広さにより決まる。シンクロトロン放射光も含め、これまでの多くのX線源では十分な広さをカバーできなかった。(2) 構成元素の吸収端の影響を受け、そのエネ

ルギー近傍のデータ点が使いにくく、解析も単純ではない。(3) 反射率は、反射X線スペクトルと入射X線スペクトルの比であり、正確な入射X線スペクトルを評価する必要があるが、これは必ずしもやさしくない。特に連続的に平滑ではない入射X線スペクトルの場合は、問題を起こしやすい。(4) 検出器のエネルギー分解能によって横軸の分解能が支配されるが、多くの場合、通常のX線反射率法よりも劣る。(5) 半導体検出器はパルス計数型の検出器であるため、扱える計数率に制限があり、迅速測定を目指す場合、通常のX線反射率法よりは速くても、大きな角度広がりを持つ単色X線を用いる技術には及ばない。

上述の問題点は、X線源に着目することにより解決できる。具体的には、約100 keV（またはそれ以上の）高エネルギー域に及ぶ広い滑らかな連続スペクトルを持つ白色放射光を利用するとよい[7]。わが国の SPring-8 の偏向電磁石光源は、最もこの目的に適している。唯一困難と思われた微小ビームの形成についても、マイクロスリット（長い平行金属板の間隙）の技術により、平行性を犠牲にすることなく17μ(H)×5.5 μ(V)のサイズに整形することができるようになった。

従来、不均一試料、パターン試料をX線反射率の測定対象にすることは困難であった。今回、高エネルギー白色放射光の微小ビームが得られたので、金属薄膜のパターン試料上の1本の線のみに照射して測定を行った。図1に結果を示す。観測された干渉パターンより薄膜の膜厚は100 nm と求められた。測定時間は120秒を標準としたが、図に示すように20秒程度でも実用的な結果が得られる。1〜5秒でさえ主な特徴は確認できているが、さすがに1秒以下で、時々刻々の変化を追うタイプの測定は難しい。これはX線源ではなく、検出器による制約である。しかし、短時間で効率的に多数の試料、もしくは同一試料上の多数の地点を測定するのには十分である。また、場所により異なる金属薄膜がパターニングされている試料を移動させ、照射位置を連続的に変えながら、反射スペクトルを繰り返し取得する実験を行った。金属の種類により臨界エネルギーが異なり、同じX線エネルギーにおける反射強度が異なるため、その違いをよく反映したラインプロファイルが得られた。X線反射率は深さ方向の精密情報を与えるが、このようなパターン試料上の走査と組み合わせることにより、三次元的な解析が実現できる。10 μオーダーの空間分解能と1点あたり数10〜100秒程度で測定できる迅速さを生かすことにより、このような高度な解析に道を開くことが可能になった。

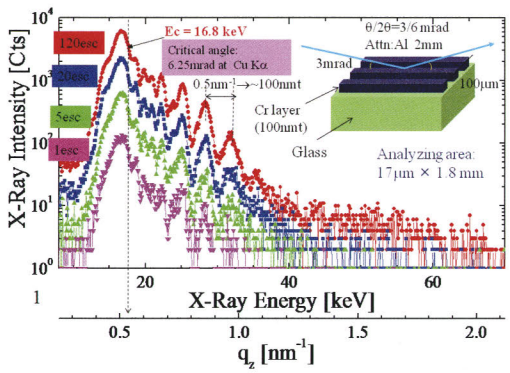


図1 微小領域のX線反射率測定．石英ガラス基板上の100ミクロン幅でパターニングされたクロム薄膜のライン1本のみのX線反射率測定

3-1-2 準結晶の散漫散乱の解析法とその応用

合金結晶にしばしばみられる結晶の短距離秩序による X 線散漫散乱は準結晶にも頻繁に見られるが、その解析法は知られていなかった。そこで準結晶の高次元解析法の応用として、一部に準結晶の高次元空間での記述を用いた散漫散乱の強度式を与えた [8-10]。さらにこの式の妥当性を検証するため、この式を簡単な準結晶構造と見なされる Penrose 図形のフェイゾンフリッ

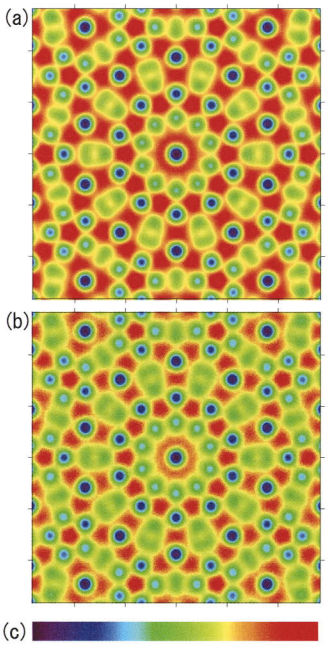


図2 Penrose図形のフェイゾンフリップによる散漫散乱の解析的計算(a)と数値計算(b)の結果

プによる散漫散乱に適用して、数値計算の結果と比較した。図 2 に導いた公式を適用して得られた散漫散乱強度と数値計算の結果を示す。2 つの結果は非常に良く一致し、式の妥当性が確かめられた。またこの式を実際の 10 回対称 AlNiCo 準結晶の 2 つの相(b-Ni 相と S1 相)の散漫散乱の解析に適用した。散漫散乱の測定はこれまで主に 4 軸回折計を用いて行われてきたが、長時間の測定が必要であった。逆格子空間の広い範囲の散漫散乱を短時間で測定するため、二次元検出器用のソフト開発を行った。これを用いて KEK BL8B でイメージングプレート検出器を用いて測定した 10 回対称 AlNiCo および 20 面体対称 ZnSc 準結晶のデータ処理を行って、散漫散乱強度分布を決定し、散漫散乱強度測定の（10 倍以上の）迅速化が行えることを実証した。

3-2 中性子散乱によるマルチスケール解析とナノ材料イノベーション

ミクロなプローブである中性子は、水素や Li や酸素等の軽元素を検出することに優れ、金属等の重元素に対しても大きな透過力を有する。さらに、電子の持つスピンと相互作用するという優れた特徴を持っている。これまで NIMS 中性子散乱グループ（NSG）は、原子力開発機構の研究炉 JRR-3 を始めとした国内外の中性子源や、2008 年に共用を開始した大強度核破砕型中性子源 J-PARC/MLF を用いた中性子散乱実験に上記の解析技術や計測技術を適用し、マルチスケール評価の手法を確立することをめざしてきた。さらに、その有効性が特に期待できるナノ複相組織材料やエネルギー変換材料を対象として、上記の手法がナノ物質・材料の開発の突破口となり得ることを実証することに主眼をおいて来た。

3-2-1 マルチスケール評価技術：粉末回折法

NSG の泉らは、自身が 2000 年に開発した X 線・中性子粉末構造解析の世界的スタンダードソフト REIETAN-2000 の後継統合ソフトとして、次世代多目的パターンフィッティング・システム RIETAN-FP を開発した [11]。まず、2005 年度にベータ版の公開、2006 年度の GUI による解析支援環境を構築に続き、2009 年度には RIETAN-FP の正式版を一般公開した。この RIETAN-FP の特徴は、MEM 法を用いることで、従来解析の難しかった乱れた原子配置や、化学結合、非局在電子、非調和熱振動を三次元的に可視化することができるようになり、材料研究の幅広い分野での利用が期待されている。

3-2-2 マルチスケール評価技術：小角散乱法

X 線小角散乱装置と原研の中性子小角散乱装置の相補的利用基盤を構築する目的で、2006 年度に Cr をターゲットにした低波数-高輝度型の X 線小角散乱（SAXS）装置を導入した。この高輝度-高透過能型ラボ X 線源の導入により鉄系合金における評価可能な最大粒径が 30nm から 100nm へと向上した。既存の Mo をターゲットにした SAXS 装置との併用により、可能な空間スケールを大幅に拡大させることに成功した。また、中性子・X 線の小角散乱プロファイル強度の絶対評価を行うことにより、原子による散乱長の違いを利用した合金コントラストバリエーション（ACV）法を開発した [12]。この方法は、ナノスケールの析出物の数密度やサイズの定量評価だけではなくて、組成情報も得られるという新たな利点があることがわかった。

3-2-3 燃料電池用正極材料の高温におけるその場観察

燃料電池材料開発では、水素や酸素等の軽元素の可動イオンが材料中でどのように動くかを捕らえることが、材料設計上非常に重要である。NSG の泉らと東工大学の八島グループは、高温中性子粉末データに RIETAN-FP を適用し、次世代固体電解質型燃料電池用の電極材料として有望な Pr_2NiO_4 系物質の高温における酸素イオンの拡散経路の可視化に世界で初めて成功した（図 3 参照）[13]。

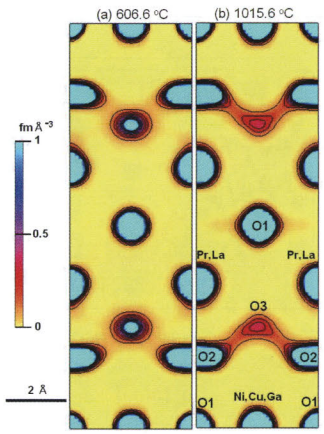


図3 Pr_2NiO_4 系物質の高温における酸素イオンの拡散経路の可視化

3-2-4 粉末プロセスの磁場配向過程の直接観測

セラミックスの中でもアルミナ材料は、電気絶縁特性、耐熱性、力学特性、熱伝導、光学特性が優れているため広く用いられている。アルミナ材料を形成するアルミナ微粒子を強磁場環境下において一定方向に配向することにより、上記の特性は更に向上することが知られている。しかしながら、磁場による配向をより完全にするためには、微粒子の配向過程の解明が求められていた。NSG の寺田らは、JRR-3 で中性子散乱実験を行い、10 テスラまでの磁場下で、溶媒中に分散したアルミナ微粒子が配向する過程を観察することに初めて成功した[14]。

3-2-5 鉄鋼材料の遅れ破壊の原因となる微量水素の直接観測

高強度鋼の突然の破壊の原因となっている水素脆性を防ぐ目的で、ナノ炭化物の導入が有効であることが知られている。しかしながら、ナノ炭化物に水素がどのようにトラップされているかを直接観測することは、これまで困難であった。NSG の大沼らは、構造材料センターと共同で鉄合金中のナノ炭化物による水素のトラップサイトを中性子小角散乱により検討した。この結果、わずか 6ppm の水素濃度にも関わらず、ナノ炭化物の界面に水素がトラップされていることを見いだした[15]。鉄鋼材料中の低濃度水素の存在位置特定につながるこの成果は類例が無く、極めて重要な成果である。

3-3 イオンビーム利用技術とナノ材料イノベーション

本プロジェクトにおいてイオンビームグループでは、世界最大クラスの大電流負イオン注入技術や独自のイオン・レーザー複合照射技術等を礎に、イオンビームによる材料表面への直接的なナノパターン構造作製、ナノ材料創製・構造制御技術の開発並びに、それら技術を活用したナノ構造制御によるナノ光学材料を始めとした機能的なナノ粒子材料の開発を行った。

3-3-1 イオン・ナノパターンニング技術に関する研究

イオンビームのナノパターン照射は、直接的な微細表面加工やナノ粒子の配列化が可能となる技術である。ナノスケールのパターニングを目的に、マスク材料としてナノ細孔を有する自己組織化多孔質アルミナマスクや集積イオンビーム加工による Ti、Si 薄膜マスクを開発し、重イオンビームに対する耐照射性の実験的評価を行い、耐照射性を向上させることに成功している。さらにこれらマスクを用いることにより世界で初めて重イオン・ナノパターンニング照射による結晶石英基板へのダイレクトな 50 nm レベルのナノパターン材料改質、及び基板内への金属ナノ粒子のパターン分布生成に成功している。(図 4 参照) また、このナノスケールパターニングによる独特の近隣効果の存在も初めて明らかにしている。重イオンナノパターン照射技術の確立は、パターン化ナノ機能材料開発に道を拓くものである。イオン注入法が本来持つ深さ方向の高制御性と相まって、高スループットの三次元ナノ構造制御が期待できる。

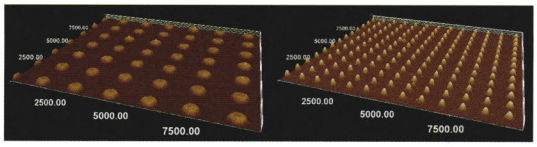


図4 Si薄膜ナノパターンを用いたマスク照射後の結晶石英基板表面のAFM像

3-3-2 エネルギービームを利用したナノ構造制御技術に関する研究

エネルギービームとして利用する場合、目的に応じてイオン種 (He-Au)、加速エネルギー (keV～数百 MeV) を選択することで、金属、半導体、有機材料と幅広い材料の構造改質が期待される。また、フォトンによる励起場や歪みによる応力場などと組み合わせることで高い制御性を付与できる。

イオンビームを利用した表層改質は、密着性が高く改質層が剥離しにくい、複雑な形状にも対応しやすいなどの特徴がある。バイオ関連材料においては、医療用チューブ等に実用化されているポリフッ化ビニリデン (PVDF) の表面改質を試み、タンパク質吸着性の低減に成功している。

先に述べたようにイオンビームはエネルギー付与とともに元素注入の側面を持ち、双方の特徴を生かした材料改質が可能となる。半導体メモリ材料においては抵抗変化型メモリ (ReRAM) 材料の開発を目的に、アルミナ薄膜に対し、組成制御・欠陥導入による構造改質を試み、メカニズムの解明及び特性の向上についていくつかの知見を得ている。

イオンビーム照射下で引き起こされる過渡的な電子遷移過程を複合照射によりフォトンで励起することでナノ粒子形成過程を制御するだけではなく、作製されたナノ粒子形態の制御も可能となる。3 MeV の Au イオンと波長 532 nm のレーザー同時照射により、負イオン注入で SiO_2 中に作製した Au ナノ粒子のサイズを同時照射中のレーザー強度により制御することが可能であることを明らかにしている。

ナノインデンテーションによって導入された応力場は、材料内に多くの空孔や歪みを生じさせる。この材料にイオン照射でエネルギー付与を行うことで、材料表面にナノサイズのグルーブが形成されることが確認された。また可塑変形した領域においてナノ粒子の析出が促進されることがわかった。これは、歪み・応力場とイオンビーム照射の組み合わせがナノ構造作製・制御に有効であることを示したものである。

3-3-3 ナノ粒子材料の形態制御・機能化に関する研究

負イオン注入法は金属ナノ粒子作製の有力な手段の一つである。負イオンによる注入は基板の表面帯電を抑制し、注入制御性に優れている。イオン注入法はイオン種と基板種の選択の自由度が高いため、様々な安定なナノ粒子材料の作製が可能となる。貴金属ナノ粒子材料は光学非線形性が大きいことから、新たな光学応答を有する機能的なナノフォトニクス材料として期待される。我々は、三次の非線形光学定数の波長分散特性の実験的評価手法を独自に確立し、非線形性の起源について材料要因・構造要因についての定量的解析に成功している。さらに本評価手法による解析を基に構造制御を行い、ナノ粒子を埋め込む媒質の高誘電率化（$SrTiO_3$）により、Cu ナノ粒子の内部電場を増強し、6 倍近くもの非線形性の増強にも成功した。

3-4 原子ビーム利用技術とナノ材料イノベーション

量子ビームの多くは透過性に富んでいるが、逆に透過性が小さく表面に敏感な性質を備えているものもある。低速の量子ビームがそれで、例えば、熱エネルギーレベルの速度しか持たない原子、分子が該当する。高々1,000 メートル/秒の速度で物質の表面に衝突する原子、分子は、表面原子を乱すことなく、手前で反射されてしまう。つまり、透過性がゼロで、最も外側の表面原子とのみ相互作用するという、究極の表面敏感性を備えている。本プロジェクトでは、他の量子ビームと相補的な性質を備えた低速量子ビーム(He^*、He^+ 、O_2)の利用技術をナノ物質・材料の創製・計測のための量子ビーム基盤技術、「原子ビーム利用技術」と位置づけ、ナノ材料イノベーションを目指して開発を行った。

3-4-1 ナノリソグラフィー

次世代リソグラフィーでは、多層の化学増感レジストの表層を侵入深さの小さいビームで露光し、高い空間分解能を得ようとしている。これに対して、本プロジェクトでは、自己組織化単分子膜と熱エネルギーレベルの準安定原子線の組み合わせの持つポテンシャルを調べた（図5)。加工限界を原理的な限界であるレジストの分子サイズにまで近づけていくために、エッチングプロセスの改良などを進めた。例えば、シリコンウェハーの水素終端前処理の導入により、極めて高品位の OTS 自己組織化単分子膜をシリコン表面に直接生成できることがわかり、原子線未照射膜ではエッチング液中に数時間浸漬後に始めて剥離が観察される程度に耐性が向上した。その結果、100nm を切るエッジ分解能が達成された。今後、ナノメーターレベルでのリソグラフィーが実現できれば、ナノデバイスを実用化する上で大きな課題である大量生産に道を開くことができ、有用な生産技術としてナノテクノロジー産業の発展に寄与するものと期待される。

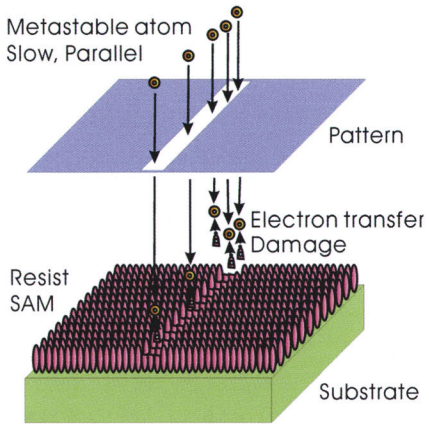


図5 原子ビームリソグラフィーの模式図．透過マスクを通過したHe^*原子が脱励起する際に基板表面を被覆する単分子レジスト膜にダメージを与え、これが潜像となって、エッチング処理により基板にパターンが転写される

3-4-2 スピン偏極準安定脱励起分光（SPMDS）

電子素子の高速・高度集積化は、信号の担体を従来の電荷から電子スピンに替えることによって限界を乗り越えることが提唱され、多くの努力が傾けられてきた。このスピン工学へのアプローチで鍵となるのが Fermi 準位近傍の電子スピンの振る舞いである。スピン注入やトンネリングでは、強磁性体・半導体界面あるいは強磁性体・絶縁体界面の電子スピン偏極が素子の特性を決める重要な因子であるが、界面はもとより、それを模した表面でさえスピン偏極を測定することは困難である。これに対して SPMDS は、表面最外層の Fermi 準位近傍の占有価電子状態のスピン偏極を調べることができる。本プロジェクトでは、スピン偏極 $He(2^3S)$ を生成する技術開発を行い、様々な有機あるいは無機分子を吸着した表面に SPMDS を適用してスピン偏極挙動を明らかにした。例えば、ニッケルの清浄表面に超高真空 CVD 法によってグラフェンを成長させたところフェルミ準位近傍では正にスピン偏極することが分かった。

3-4-3 スピン偏極イオン散乱分光

スピン偏極挙動の詳細な解明には、原子毎のあるいは元素毎の情報が必要とされる。低速の He^+イオンビーム（運動エネルギー～1keV）は、表面からナノメートル以下しか侵入しないが、侵入したものは中性の He 原子になり、He^+イオンのまま反射されるのは最も外側の表面原子で散乱したものだけである。つまり、He^+イオンを検出すれば最表面原子の情報を得ることができる（低速イオン散乱分光）。本プロジェクトでは、スピン偏極 He^*原子からペニングイオン化によってスピン偏極 He^+イオンを生成する技術を開発し、最表面のスピンを元素毎に計測できることを実証した。この実績を基に「スピン偏極低エネルギーイオン散乱分光装置」を表面分析市場に投入した。

4．今後の研究動向

本プロジェクト全体の趣旨でもあるように量子ビームはそれぞれ優れた計測手法・改質手法を提供する。本プロジェクトでは、個別の量子ビーム技術開発はもちろんのこと、積極的に、複数の量子ビーム技術を組み合わせることで、相乗効果を上げる事を試みた。例えば、ナノ粒子の形状・形態制御による機能化を目的に負イオン注入で形成した SiO_2 中の球形 Zn ナノ粒子に対して、X線小角散乱によるナノ粒子形成過程の解析、SPring-8 でのナノ粒子の融解過程の解析、原研東海タンデム加速器による 200 MeV の Xe イオン照射による粒子形状変形（楕円体化）を行い、形態制御につながる知見を得ている。今後も、高輝度放射光（SPring-8、KEK）、中性子ビーム（J-PARC, JRR-3M）およびイオンビーム（EPF）は、材料創製と材料計測解析において、互いに相補的な機能を有しており、総合的な利用によりナノ材料イノベーションに対して相乗的な効果が期待される。

参考文献

1) 桜井健次編「X線反射率法入門」（講談社）.
2) Y. Nakano et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **17-2** (1978) 329.
3) M. Bhattacharya et al.: J. Appl. Phys. **94** (1993) 2882.
4) W. E. Wallace and W. L. Wu: Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 1203.
5) T. Horiuchi et al.: Adv. in X-Ray Anal. **39** (1995) 171.
6) T. Panzne et al.: Thin Solid Films **515** (2007) 5563.
7) K. Sakurai et al.: J. Phys. Conf. Series **83** (2007) 012001.
8) A. Yamamoto: Z. Krist. **223** (2008) 855.
9) A. Yamamoto: Acta Crystallogr. A **66** (2010) 372.
10) A. Yamamoto: Acta Crystallogr. A **66** (2010) 384.
11) F. Izumi and K. Momma: Solid State Phenom. **130** (2007) 15.
12) M. Ohnuma et al.: Acta Materialia **57** (2009) 5571.
13) M. Yashima et al.: J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 2762.
14) N. Terada et al.: Appl. Phys. Let. **92** (2008) 112507.
15) M. Ohnuma et al.: Scripta Materialia **58** (2008) 142.

ナノテクノロジー融合センターの４年

―多種多様な材料に対応した異分野融合によるイノベーションの創出のための研究拠点―

センター長　野田 哲二、副センター長　花方 信孝

１．目的

ナノテクノロジー融合センターは、ナノテクノロジー・材料分野において、①融合研究の推進によるイノベーションの創出、②施設および設備の共用化、③オープンアクセス型の研究拠点、という３つの機能を遂行することを目的に2007年４月に設置された。イノベーション創出に寄与するためには、多種多様な材料・物質に対応可能で、素材からプロトタイプ作製までの一連のナノプロセスを備えた施設の整備が必要である。このような高度ナノ創造基盤施設を中核として、さらに大学や企業の保有する施設と連携することにより、研究開発効率を飛躍的に向上させることが可能となる。本センターは、多種多様な材料・物質に対応できる異分野の融合研究のためのナノファウンドリー施設であり、ナノ集積ラインとソフトマテリアルラインという２つの異なるライン組織を設置している。

ナノ集積ラインは、世界最高水準の微細加工プロセッシング、ナノスケール観察、測定評価のための設備を完備し、専門スタッフの技術支援のもとに、半導体材料、酸化物材料、誘電体材料、磁性材料、金属材料、複合材料など様々な材料の微細加工に関する技術を提供することを目的としている。

ソフトマテリアルラインは、生体分子を単離精製あるいは解析するための設備、最先端の光学顕微鏡設備、様々な物質に対応した分析機器を完備し、ナノ材料のバイオ分野への応用研究、有機・高分子材料の創製・評価に関する技術を提供することを目的としている。

２．活動概要

本センターは、2007年４月に設立され、その年の10月にソフトマテリアルラインが、翌年４月にナノ集積ラインが運営を開始した。また、2007年10月には、ソフトマテリアルラインにライカマイクロシステムズ株式会社と共同で「NIMS-Leica バイオイメージングラボ」を設置した。

NIMSは、文部科学省の委託事業として2007年度にスタートした「先端研究施設共用イノベーション創出事業」に「NIMSナノテクノロジーネットワーク拠点」（後に、「NIMS国際ナノテクノロジーネットワーク拠点」に改名）として参加するが、本センターは「超微細加工領域」を担当する。ナノ集積ラインおよびソフトマテリアルラインにおいて、年間約150件のNIMS内研究者および外部研究者に対する研究支援を行った。本センターの研究支援により遂行された研究成果は公開を原則としているが、成果公開を望まない外部研究者に対しては、自主事業として対応した。

３．研究成果

3-1 電子材料研究のための超微細加工技術

ナノ集積ラインでは、重ね合わせ露光技術やリフトオフ技術を駆使して、ナノチューブやナノシート、量子ドットなどへのコンタクト電極を作製し、ナノ材料の電子物性探索のための研究支援を実施している。ここではその代表例として２件の共同研究型支援について紹介する。

1）グラフェン結合量子ドットの作製

グラフェン結合量子ドットの作製においては、線幅100nm以下、線間20nm以下の超微細電子線描画技術と、グラフェン加工のためのドライエッチング技術、コンタクト電極を形成するための重ね合わせ描画、リフトオフ技術が必要となる。図1は作製したグラフェン結合量子ドットの電子顕微鏡像である。ソース・ドレインとドットとなるアイランドとの接合部およびアイランド同士の接合部はわずか10nm程度である。また、図2の電荷安定図から三角形状部のグラフェンが結合した量子ドットであることがわかる。詳細は、参考文献1)を参照。

2）半導体量子ドットを介したSQUIDの作製

図3はGaAs基板上にランダムに成長されたφ100nm～300nmのInAs量子ドットへのコンタクト電極作製後の電子顕微鏡像である。基板上にランダムに配置されたナノ構造へのコン

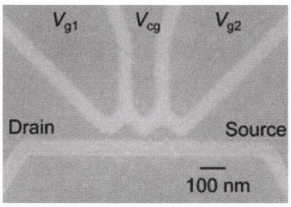


図1 作製したグラフェン結合量子ドットの電子顕微鏡像

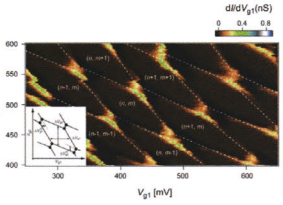


図2 グラフェン結合量子ドットの電荷安定図

タクト電極作製において鍵となる技術は大きく以下の3つである。まず、量子ドットの位置を特定するためのアドレスパターン作製、次に量子ドットの位置を鮮明に確認するための観察技術、そしてナノスケールのリフトオフ技術である。これらの技術を駆使することによって，ナノ材料へのコンタクト電極作製を可能としている[2]。

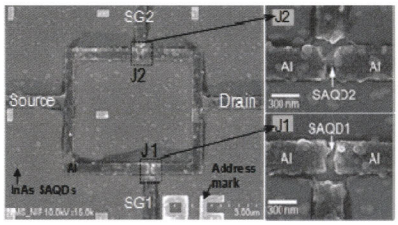


図3 InAs量子ドットへのコンタクト電極作製後の電子顕微鏡像

3-2 FIB-SEMを駆使した匠技術による研究支援

1) 高精度FIB加工とSEM観察を繰り返したバルク金属の3次元可視化

FIBでナノオーダーでのスライシング加工を施し、一定セクションごとに取得したSEM像を画像変換することによって、金属片の内部組織の3次元可視化を実現している[3]。

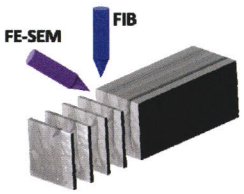


図4 一定間隔ごとのFIB加工とSEM観察の模式図

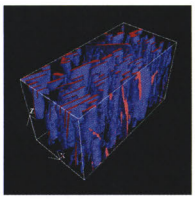


図5 取得した数10枚のSEM像を画像変換することによって得られた3D像

2) FIB加工技術を駆使したTEMナノインデンテーション用試料の作製

TEMその場ナノインデンテーション法を応用し、圧入・圧縮変形挙動の素過程として転位運動、転位ー格子欠陥の相互作用などマクロな強度特性発現機構の理解を進めるための試料作製を実施している[4]。

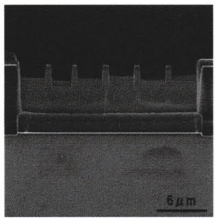


図6 FIBでピラー形状に加工した粒界および単結晶部

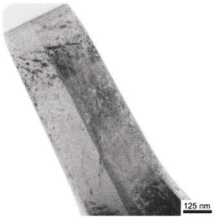


図7 ナノインデンテーション後のTEM像

3) 電子線アシストカーボン堆積によるLaB_6エミッタの作製

LaB_6単結晶ナノワイヤーを高分解能電界放射型の電子放出源として応用するために、電子線アシストカーボン堆積を用いてLaB_6エミッタの作製を実施している[5]。

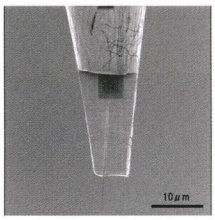


図8 タングステンチップに静電付着しているLaB_6単結晶ナノワイヤー

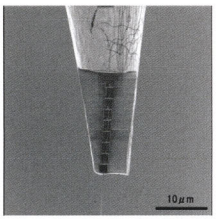


図9 電子線アシストカーボン堆積によって固定したLaB_6単結晶ナノワイヤー

3-3 表面プラズモンカラーフィルタの開発

近年、金属薄膜にナノスケールの微細加工を施した構造における表面プラズモンポラリトンの挙動、光の異常透過現象が注目を集め、これまで銀や金などの貴金属を用いて波長フィルタや発光ダイオード（LED）の光取り出し効率の向上など様々な応用研究が進められている。

ナノ集積ラインでは（株）豊田中央研究所と共同で、銀・金に比べ高いプラズマ周波数を有し、プロセス整合性の良いアルミニウムを金属材料として選択し、“吸収によらない高い透過率”、“ナノスケールの高い空間分解能”、“光学特性の高い制御性”を有する表面プラズモンカラーフィルタを設計、またこれを単純かつ一括した加工プロセスにより作製することに成功した。

本カラーフィルタは、アルミニウム薄膜に周期的ホールアレイを形成し、表面プラズモンの回折を利用することで光-表面プラズモン間のエネルギー交換を可能にし、光の回折限界を超えた光の伝搬・透過を実現する。数値計算で得られるプラズモニックバンドおよび光伝搬シミュレーション（3D-FDTD法）で得られる透過スペクトルにより、全可視光域に対応するカラーフィルタには260~420nm程度の微細周期構造

が必要であることが示される。作製プロセスとしては、まずスパッタ法によりガラス基板上に150nmのアルミニウム薄膜を成膜し、電子ビーム描画および反応性イオンエッチングによりアルミニウム薄膜にホールパターンを形成、最後にPECVD法により表面保護膜（SiO_2）を形成した。作製したホールアレイは、光透過特性として透過率30%、半値幅50nmのフィルタ特性を示した。この時、透過スペクトルのピーク波長は周期の1.65倍、ホールサイズの3.3倍に相当し、光の回折限界を超えた、表面プラズモンを介した光の透過現象であることが分かる。また、ホールアレイの透過特性は単位格子形状やパターン配列により偏光依存性の有無など高機能化が可能であることが確認されている[6]。



図10 表面プラズモンカラーフィルタ
（左）電子顕微鏡像 （右）透過光像

3-4 エンテロウイルス 71 受容体遺伝子の単離

エンテロウイルス 71 はピコルナウイルス科エンテロウイルス属に分類され、我が国にも常在しているウイルスである。通常は乳幼児に手足口病を引き起こすウイルスとして知られているが、稀に重篤な急性脳炎を引き起こすことがあり、このウイルスに関する基礎的な研究を行うことは重要である。ウイルス受容体遺伝子の単離、同定は研究上重要なポイントであるが、本研究以前にはそれについての報告はなかった。我々はこのウイルスがマウス L929 細胞には感染しないがヒト由来の RD-A 細胞には感染するという現象を利用し、ウイルス受容体遺伝子の単離を計画した。

マウス L929 細胞にヒトゲノム DNA をトランスフェクションし、エンテロウイルス 71 感受性を獲得した形質転換細胞株 2 株(051,246)を樹立した。これらの細胞と元の L929 細胞の mRNA 発現プロファイルをヒト DNA マイクロアレイによって比較を行なう実験を行なうことでウイルス受容体遺伝子の候補を絞り込むこととした。

マイクロアレイ解析の結果、形質転換細胞で高いレベルで発現している mRNA の発現量順の一覧表を作製し、候補の順位づけを行なった。さらにこれらの遺伝子産物のアミノ酸配列を SOSUI プログラムによって解析することにより膜タンパクである可能性のあるものを選抜した。選抜した候補遺伝子をマウス由来細胞に導入し EV71 感受性を惹起する遺伝子が Scavenger Receptor B2（SCARB2）遺伝子であると同定した。ウイルスの増殖試験によりこの遺伝子が EV71 受容体であることが示唆された。さらに EV71 と同じように手足口病の原因ウイルスである CVA16 も、同一分子を感染受容体として利用していることがあきらかとなった[7]。

（(財) 東京都医学研究機構・東京都神経科学総合研究所　小池 智らとの共同研究）

3-5 ホルマリン固定パラフィン包埋組織切片を用いた臨床プロテオミクスによる胆道癌・膵臓癌の新規バイオマーカーの探索

胆道癌・膵臓癌ホルマリン固定パラフィン包埋（FFPE）標本を用いて、最新の臨床サンプル前処理技術と高感度に蛋白質発現解析を行うためにカスタマイズされた LC/MS システムにより、早期診断、将来の疾病への罹患、今後の病態の変動・予後、治療への反応性予測に寄与する特異的新規バイオマーカー蛋白質の探索を試みた。

1）胆道癌（進行度予測因子の抽出）

早期発見が困難で予後不良な肝外胆管癌に絞り、臨床情報や予後情報が明らかな症例の FFPE 組織 153 例から Stage I 7 例、Stage IV 7 例の計 14 例を対象とした。コントロール（非癌部組織）には胆道癌以外の症例から採取された胆管上皮 7 例を用いた。細胞特異的にレーザーマイクロダイセクション（LMD）を実施し、さらに LC/MS/MS でプロテオーム解析を行い(図 11)、Stage I：1266 種類、Stage IV：1143 種類、非癌部：1095 種類（癌部：1664 種類、全体：1993 種類）のタンパク質を同定した。さらに半定量比較解析法、バイオインフォマティクスを用いた解析を加え、77 種類のバイオマーカー候補タンパク質を選定した。

2）膵臓癌（予後不良・治療抵抗因子の抽出）

病理学的に癌遺残を認めない膵切除が行われ、組織学的に浸潤性膵管癌と確定診断された

FFPE 組織から、術後約 2 年以内に再発し死亡した 4 例を予後不良群、5 年生存が得られた 4 例を予後良好群とし、比較検討した。胆道癌の場合と同様に LMD での分取後、プロテオーム解析し、予後不良群：924 種類、予後良好群：845 種類のタンパク質、全体で 1099 種類のタンパク質を同定した。胆道癌と同様の手法を用いて群間で発現に有意差のあるタンパク質 73 種類を選定した。これら 73 種は予後良好群で優位に発現するもの 36 種、予後不良群で優位に発現するもの 37 種であった。さらにそれぞれのタンパク質について Gene Ontology 解析及び文献検索を行い、8 種類を候補として選定した。(東北大学付属病院　小野川　徹らとの共同研究)

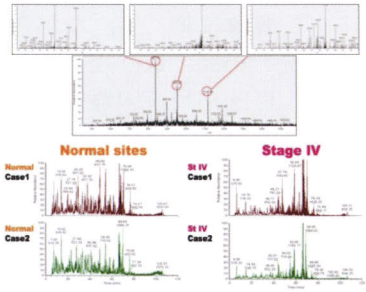


図11 LC/MS/MS測定の実際（胆道癌）

3-4 キトサンナノ繊維培養基材の開発

キトサンはエビやカニをはじめ、多くの生物に含まれる天然素材のキチンを脱アセチル処理することにより得られる高分子で、生体親和性が高く、生体内分解性も有することから、組織再生を促進する足場素材として期待されている。カニの外骨格から得られるキトサンとナノテクノロジーを組み合わせ、再生医療用材料として応用展開することを目指して細胞培養基材（図12）の研究開発を行った。キトサン・ナノ繊維培養基材上で各種培養細胞を培養し、細胞の接着性と増殖性を蛍光顕微鏡観察して培養基材としての有用性を検討した。

各種培養細胞の基材上での接着性と増殖性が良いことが判明し、北海道曹達株式会社、東京都神経科学総合研究所、株式会社プライマリーセル、財団法人北海道科学技術総合振興センターおよび NIMS の共同開発の結果として本基材のサンプル提供を広く開始するに至った。

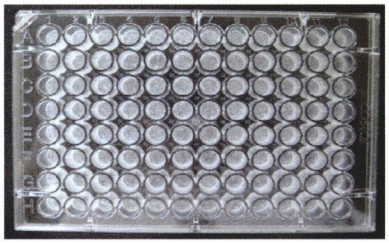


図12 キトサンナノ繊維細胞培養プレート

4．今後の研究動向

本センターが本格的に活動を開始してから 3 年が経過したが、その間、多くの成果が論文発表および学会発表された。本センターは、イノベーション創出を目的に掲げているが、これまでの活動でサイエンスイノベーションの創出に関しては、ほぼ目的を達成できたと言える。今後は、これらの成果を基盤とし、さらに分野融合研究を推進することによって、テクノロジーイノベーションを目指す。すなわち、論文および学会発表から、「目に見える成果」の創出を意識した活動を行う。特に、ナノテク・材料分野と、環境・エネルギー分野およびライフサイエンス分野との融合を図り、グリーンイノベーションおよびライフサイエンスイノベーションをナノテク・材料研究から下支えするような研究に対する支援を中心に、これまでの技術ポテンシャルを十分に生かし、国民のクオリティー・オブ・ライフの向上に貢献できる成果の創出に注力する。

参考文献

1) S. Moriyama et al.: Nano Letters **9** (2009) 2891.
2) S. Kim et al.: Appl. Phys. Lett. **98** (2011) 063106.
3) Y. Adachi et al.: Acta Materialia **56** (2008) 5995.
4) L. Zhang et al.: Scripta Materialia (to be published).
5) H. Zhang et al.: Nano Letters **10** (2010) 3539.
6) D. Inoue et al.: Appl. Phys. Lett. **98** (2011) 093113.
7) S. Yamayoshi et al.: Nature Medicine **15** (2009) 798.

ナノテクノロジー基盤萌芽ラボの３年

―ナノテクノロジー基盤技術に資する技術探索研究―

ナノテクノロジー基盤萌芽ラボ長　井上　悟

１．目的

ナノ構造制御物質の合成およびその物性解析を通じて、新規の機能材料探索を目的とした。研究対象とする物質はフラーレン分子および超伝導酸化物である。様々なフラーレンナノマテリアルの合成と物性解析による機能発現を、また、銅酸化物超伝導体の合成と物性解析研究による高性能次世代デバイスの開発を重点的に推進した。

２．活動概要

液－液界面析出法（liquid-liquid interfacial precipitation method, LLIP 法）とは、フラーレンの良溶媒飽和溶液にそれと混和するフラーレンの貧溶媒を添加することにより、フラーレン結晶の析出と成長を行わせる方法である [1]。フラーレン工学グループは、LLIP 法を用いて、図１に示すように、C_{60} ナノウィスカー(C_{60}NW)、$Sc_3N@C_{80}$ ナノウィスカー[2]、C_{60} フラーレンナノシート [3,4]、垂直配向フラーレンマイクロチューブ [5]などの多様なフラーレン結晶の合成を世界に先駆けて行って来た。また、C_{60}NW とマクロファージ様細胞との相互作用の研究により、C_{60}NW が生分解性であることを発見し [6]、C_{60}NW が安全性の高い物質であることを明らかにした。2001 年の C_{60}NW の発見以来、その物性の解明が進み、電界効果トランジスタ、ケミカルセンサ、発光素子、太陽電池などへの応用研究が広く行われている。C_{60}NW の実用化が一層進むためには、その大きさと形状を制御することができる高度な合成技術が必要である。そこで、C_{60}NW の成長機構の解明に力を注ぎ、形状制御方法の開発を行った。

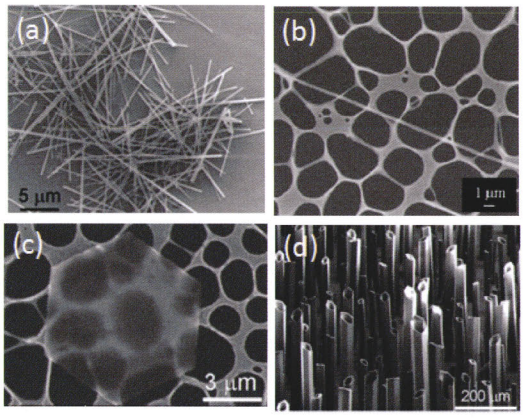


図1 (a) C_{60}ナノウィスカー、(b)$Sc_3N@C_{80}$ナノウィスカー[2]、(c)C_{60}ナノシート[3]、(d) 垂直配向C_{60}マイクロチューブの走査電子顕微鏡（SEM）像

テラヘルツ周波数帯電磁波（THz 光）は、超高周波の電磁波として、また同時に医療生体関連物質の分光、透視モニタリングなどの安全安心技術として、様々に期待されながら、マイクロ波と遠赤外光との間に取り残された未開拓波数領域である。THz 応用を困難にしている要因は、エレクトロニクスとフォトニクス両技術の狭間で汎用の光源が開発されていないことにある。小型・固体・周波数可変・mW ビーム強度 THz 光源の出現が待望されている。

さて、マイクロ波技術の雄、超伝導体のジョセフソン接合では、接合電圧 V を印加すると、周波数 $f = V/\Phi_0$ なる交流発振がおきる（Φ_0~1 mV/484 GHz は、磁束量子）。Vは、超伝導エネルギーギャップ E_g の大きさを超えることが出来ないため、従来の金属系超伝導素子の周波数上限は 0.7THz である。しかも、接合一つからの電磁波励起強度は pW と極めて小さい。銅酸化物高温超伝導体では、高い超伝導遷移温度により、E_gが一桁高く、THz 励起が可能である。さらに、この物質は、図２に示すように結晶の積層構造そのものがジョセフソン接合の直列回路を形成していて、高品質の単結晶が合成できれば、均質な接合列を光源の強度アップに利用できる。1987 年金属材料技術研究所（NIMS の前身）で発見されたビスマス系超伝導体 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ (BSCCO)がその典型例である。その結晶では厚さ 1μm に 650 接合が直列に連なっている。しかし、ここで大きな壁が立ちはだかった。それは全ての接合を同期させて交流発振させる技術の開発である。これまでに我々も含めて、BSCCO からは 0.5THz までの発振が検出されてきたが、何れも十分に同期の取れていないものであったため、応用に有効な出力強度が得られなかった。このような状況を打破

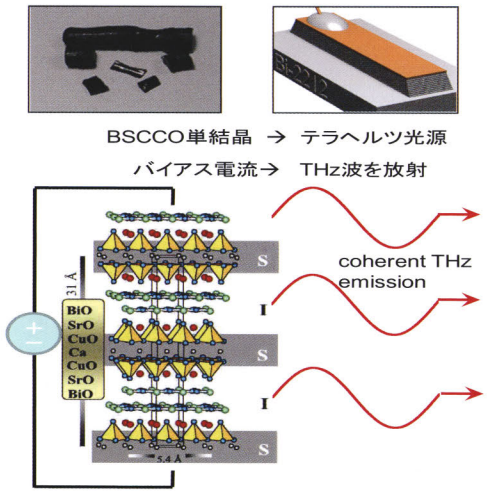


図2 (上)BSCCO単結晶の写真とそれを用いたテラヘルツ光源の概念図．(下)原子レベルの結晶構造モデルに、超伝導性および絶縁性を示す原子層をそれぞれ"S"と"I"とで示した

したのが、アルゴンヌ国立研究所の Ozyuzer らのグループによる直列接合数が～650 と大きいばかりでなく、面内方向サイズも 100μm 程度という、図 2 右上の巨大な台地状（メサ）構造での同期発振の実現と μW 級 THz 放射外部観測実験である [12]。全接合の同期発振を実現させた鍵は接合幅による空洞共鳴現象が一つの要因に違いないが、この現象の全体像の解明が実用領域の mW 出力技術開発に向けて精力的に研究されている。

3．研究成果

3-1 フラーレン系ナノカーボンの開発

C_{60}NW の成長が光によって促進されることが明らかにされている [7]。さらに、温度因子について調べた結果、C_{60} 飽和トルエン溶液とイソプロピルアルコール（IPA）の系において、C_{60}NW の成長の活性化エネルギーが 52.8 kJ/mol と求められた [8]。この値は、溶媒中における C_{60} の拡散の活性化エネルギーに比べて非常に高く、その原因として、C_{60} 分子の脱溶媒和エネルギーが大きいことが考えられる。さらに、水を少量添加した IPA を用いて成長の活性化エネルギーを測定した結果、図 3 に示すように、水の添加量の増加に伴い、活性化エネルギーが著しく低下することを見出した [9]。この結果は、水が C_{60} 分子と溶媒との結合エネルギーを下げるように働くことを示唆している。
C_{60}NW は、緻密な表面層と多孔質内部層とのコアーシェル構造となっているため [10]、C_{60}NW

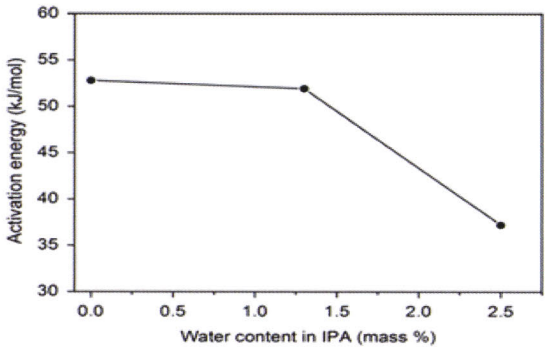


図3 C_{60}NWの成長の活性化エネルギーに及ぼす水の影響．水分量は、IPAに対する質量%で表示[9]

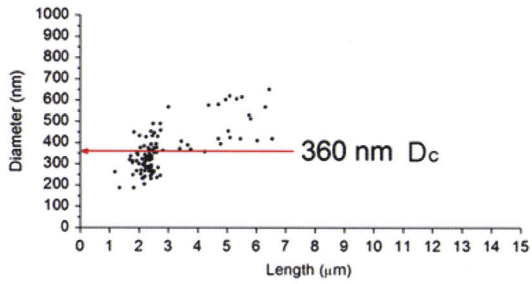


図4 成長初期におけるC_{60}NWの長さと直径の関係の例[9]

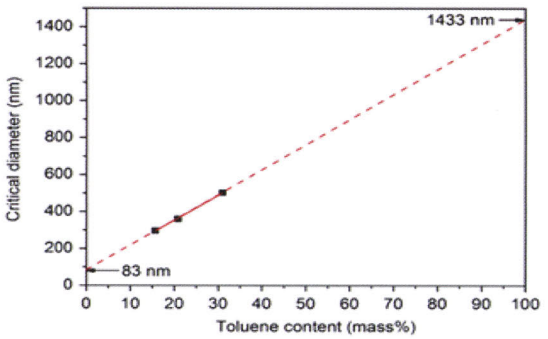


図5 トルエン／IPA系における溶媒組成（トルエンの質量%）とC_{60}NWの臨界直径(D_c)との関係[9]

の電気抵抗率やヤング率が直径に依存して大きく変化することが分かっている。C_{60}NW の生成核の大きさを制御して、直径を自在に変化させることを可能とする技術の開発が必要である。

図 4 は成長初期における C_{60}NW の長さと直径の分布を示している。ある値以上の直径（臨界直径 D_c）において、C_{60}NW の長さが急に増加することが分かる。トルエンと IPA の組成の関数として D_c を調べたところ、図 5 に示すように D_c は組成に対して線形な関係となることが示された。この関係を用いて C_{60}NW の直径を制御することができる。1cm 程度の長さを持つ C_{60}NW を合成することが可能であるが、マ

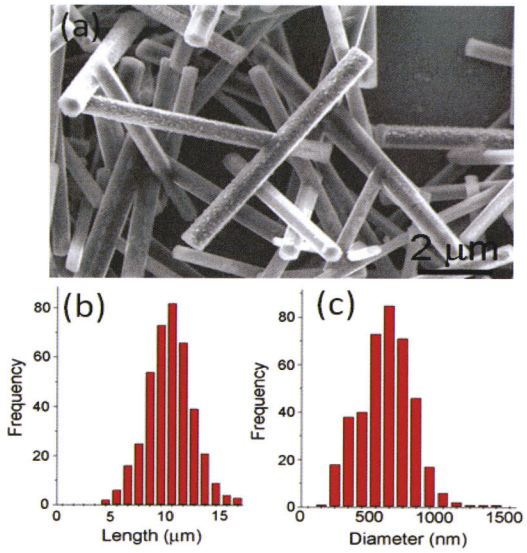


図6 短いC_{60}NWのSEM像(a)、及び、長さ(b)と直径(c)のヒストグラム

イクロメートルサイズの短い C_{60}NW も、コンポジットや太陽電池応用等で必要とされている。成長制御技術の進歩により、図 6 に示すように短くかつ均一な長さをもつ C_{60}NW の合成も可能となった[11]。

3-2 固有ジョセフソン接合からのテラヘルツ放射

THz 放射時における、接合内部の電磁現象を解明するため、低温レーザー顕微鏡（LTSLM）観察を行った。この顕微鏡ではジョセフソン接合を局所的にレーザー加熱して、接合の電流－電圧特性への影響を画像として取り出す。接合内の電磁場および電流分布を空間分解能～1μm 程度で観察することが出来る。キャビティ共鳴により接合内に定在波が立っている場合は、その腹と節で電流－電圧特性の応答が異なることが知られている。図 7 に示すように接合面積 40×330μm² の BSCCO メサ型接合スタックで T=25K における、電磁波の定在波パターンの観測に成功した[13]。

さらに、図 8 に示すように、電流－電圧特性の高バイアス条件において、新しい THz 放射条件を見出した[13]。高バイアスを反映して、THz 放射出力が Ozyuzer らの場合[12]よりも一桁高く、さらに線幅も鋭いことが分光実験により明らかになり、応用上、より有望なバイアス条件であることが判明した。このバイアス条件でも、THz 定在波が走査型低温レーザー顕微鏡により観察されたが、電極の取り方とそれに起因する試料内温度分布により、THz 定在波パターンの現れ方が低バイアス条件とは異なる。この試料の場合は、接合スタック上面全面をカバーする金電極へは、試料の右端から給電している。このため試料の加熱領域は、やや右寄りに現れ、定在波はそれを避けるように左側に観測された。このことから、加熱領域では接合の局所温度が超伝導遷移温度に達しているものと考えられる。我々はこのような加熱領域を”Hot Spot”と命名し、その生成と THz 放射条件との関係、ひいて

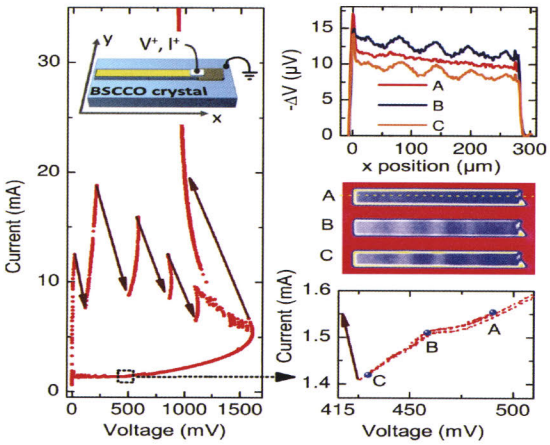


図7 40×330μm² BSCCOメサ型接合スタック、T=25Kにおける、(左)電流－電圧特性におけるTHz放射検出バイアス条件B,C（右下）その拡大図で像観察条件A,B,Cを示す、（右中）A,B,C各点における結晶内のTHz定在波の走査型低温レーザー顕微鏡による観察像、（右上）A,B,C各点における応答電圧のラインスキャン[13]

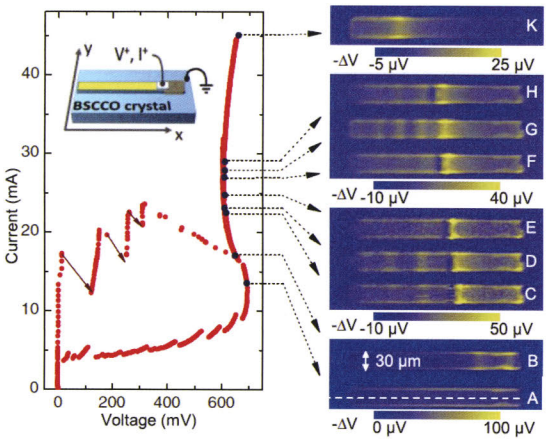


図8 40×330μm² BSCCOメサ型接合スタック、T=50Kにおける、(左)電流－電圧特性の高バイアス領域におけるTHz放射測定条件A-K、（右）A-K各点における結晶内のTHz定在波の走査型低温レーザー顕微鏡による観察像. 定在波パターンが明瞭に観測されたC,D,G,Hが発振条件[13]

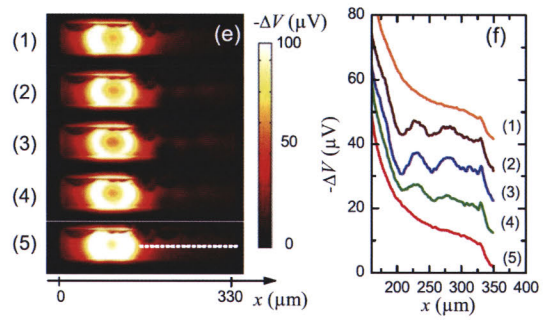


図9 50×330μm² BSCCOメサ型接合スタック、T=20Kにおける、(左)低温レーザー顕微鏡による観察像に現れたHot Spotと定在波パターン、(右)(1)-(5)各バイアス条件における応答電圧のラインスキャン[14)]

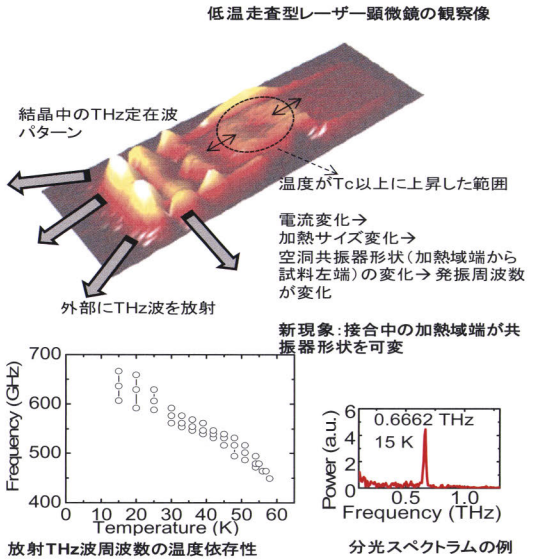


図10 (上)結晶内のTHz定在波像の観察、(下)外部放射の分光スペクトラム観測結果. 左のグラフは可変周波数幅を示し温度条件も含めれば0.2THz以上可変、右のグラフは放射THzの鋭い線幅を表す[14)]

は高バイアス条件における THz 発振メカニズムについて詳細な検討を加えている。図 9 に、明瞭に観察された"Hot Spot"像を示す[14)]。"Hot Spot"サイズのバイアス電流・試料温度依存性に伴い、定在波パターンが変化し、これが 0.2THz 程度の周波数可変性をもたらした[14)]。さらに図 10 に示した定在波パターンには、2 次元モードの定在波が観測されている。

4. 今後の研究動向

成長機構の解明により、フラーレンナノウィスカーの形状制御技術の確立に目処がつき、実用化へと近づいた。今後は、太陽電池、燃料電池、触媒、吸着剤などの環境・エネルギー利用に向けたフラーレンナノウィスカーおよび関連するフラーレンナノマテリアルの合成と性質の解明を進めて行く。また、固有ジョセフソン接合からのテラヘルツ放射については、形状・集積・準光学的手法を駆使して、THz 放射パワーの増大と放射メカニズムの解明に向けた実験を進めている。

参考文献

1) K. Miyazawa: J. Nanosci. Nanotechnol. **9** (2009) 41.
2) T.Wakahara, Y. Nemoto, M.Xu, K.Miyazawa and D.Fujita : Carbon **48** (2010) 3359.
3) M. Sathish and K. Miyazawa : J. Am Chem Soc., **129** (2007) 13816.
4) T. Wakahara, M. Sathish, K. Miyazawa, C. Hu, Y. Tateyama, Y. Nemoto, T. Sasaki and O. Ito : J. Am. Chem. Soc., **131** (2009) 9940.
5) S. I. Cha, K. Miyazawa and J.-D. Kim: Chem. Mater. **20** (2008) 1667.
6) S. Nudejima, K. Miyazawa, J. Okuda - Shimazaki and A. Taniguchi : Proc. The 2010 International Conference on BIOCHEMISTRY and MEDICAL CHEMISTRY (BIOMEDCH'10), Cambridge, 2010, p.89.
7) M. Tachibana, K. Kobayashi, T. Uchida, K. Kojima, M. Tanimura and K. Miyazawa: Chemical Physics Letters **374** (2003) 279.
8) K. Hotta and K. Miyazawa : NANO **3** (2008) 355.
9) K. Miyazawa and K. Hotta : J. Cryst. Growth, **312** (2010) 2764.
10) R. Kato and K. Miyazawa: Diamond & Related Materials : **20** (2011) 299.
11) K. Miyazawa and K. Hotta : Journal of Nanoparticle Research, DOI 10.1007/s11051-010-0132-y
12) L. Ozyuzer et al.: Science **318** (2007) 1291.
13) H. B. Wang, S. Guénon, J. Yuan, A. Iishi, S. Arisawa, T. Hatano, T. Yamashita, D. Koelle and R. Kleiner: Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 017006.
14) H. B. Wang, S. Guénon, B. Gross, J. Yuan, Z. G. Jiang, Y.Y. Zhong, M. Grünzweig, A. Iishi, P. H. Wu, H. Hatano, D. Koelle and R. Kleiner: Phys. Rev. Lett. **105** (2010) 057002.

ナノスケール物質領域

ナノスケール物質領域の５年

ーナノスケール新物質の創製と組織制御に向けた取り組みー

領域コーディネーター　佐々木 高義

１．はじめに

80年代から90年代前半にかけてのフラーレン、カーボンナノチューブの発見、走査プローブ顕微鏡など新しいナノ解析技術の発達を契機として、ナノサイエンス、ナノテクノロジーの研究開発が世界的に活発化し、隆盛を極めてきている。これは材料開発にナノの視点を取り入れることにより、従来のバルク材料では達成が困難な革新的機能、応用が実現され、様々な技術革新や新産業創出につながることが期待されるためである。NIMSにおいては第一期中期計画に引き続いて、第二期においてもナノテクノロジー研究を重要研究課題に設定し、様々な視点から研究開発を推進した。本領域では特にナノメートル領域でのサイズ、形状、組織に由来して現れる新規機能、物性の発掘を目指してナノスケール新物質の探索、創製、その機能解明、応用開発を目標に設定した。具体的には無機から有機にわたる広範な物質系において、新規ナノスケール物質を系統的に創製し、その機能開拓を行うとともに、これらを様々に組織化・複合化することにより、次世代エレクトロニクス、環境、エネルギー関連技術の発展を担うシーズの創出を目指して研究を行った。

２．領域の組織構成

図１に本領域の研究推進体制を示す。ナノスケール物質センターでは運営費交付金研究プロジェクト「ナノチューブ、ナノシートの創製と機能発現に関する研究」を担当した。すなわち1次元ナノ物質としてのナノチューブと、2次元のナノシートを酸化物、窒化物、水酸化物など様々な物質系において探索・創製し、その機能・構造の解明を通じて優れた電子的・磁気的機能を持つ材料の創製を目指した研究を行った。なおこのセンターは2007年10月の国際ナノアーキテクトニクス研究拠点（MANA）の発足に伴い、翌年4月よりMANAナノマテリアル分野にグループ、人員がほぼそのままの形で移行し、引き続き上記研究を推進した。ナノ有機センターは特異な形状や機能を有するナノ有機モジュールを合成し、これを組織化して高度な分子機能を発揮するフィルムやファイバーなどの開発を目指す「ナノ有機モジュールの創製に関する研究」を推進した。ナノセラミックスセンターではプラズマ法など様々な方法でセラミックス系のナノ粒子を合成して、これらを電場や磁場のもとで配列させること、また陽極酸化などナノ細孔形成技術をベースに規則ナノ構造を形成することを通じて、特異な高次構造を特徴とする機能性セラミックスの製造を目指した「ナノ粒子プロセスの高度化によるイノベイティブセラミックスの創製に関する研究」を推進した。また広く萌芽的観点から研究を行うナノ物質ラボと分子センサーの開発を目指したクラスター（分子センシング材料プロジェクト）も本領域に参加した。

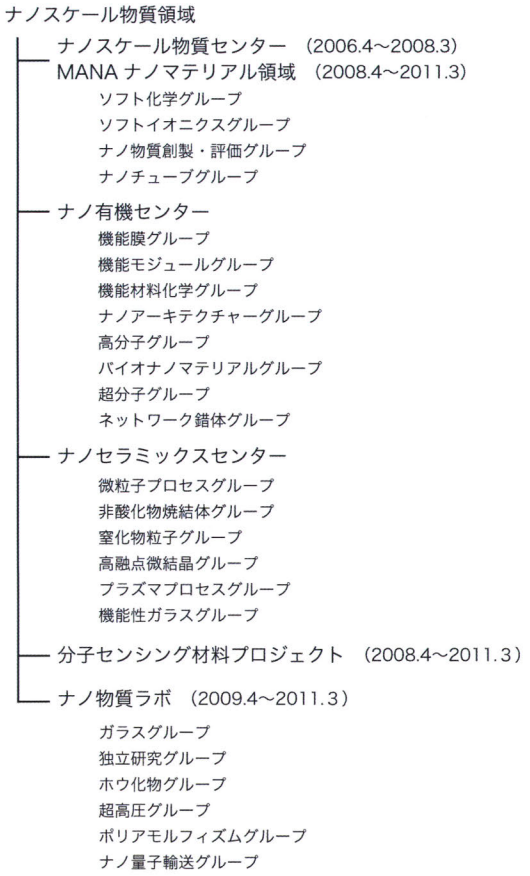


図1 ナノスケール物質領域の研究体制

3．領域の成果

ナノスケール物質の探索に関しては、我々独自の技術、工夫を加味した様々な合成法を駆使して進めた結果、酸化物、窒化物、水酸化物、炭化物など多彩な物質系においてナノチューブ、ナノワイヤーなどの1次元ナノ物質、分子レベルの薄さの2次元ナノシートなど、20種類以上の新規ナノ物質の合成が達成され、新規物性や増強された機能性が数多く見いだされた。例えばBNナノチューブではLi_2Oを触媒に用いたCVD法を開発し、高純度、大量合成（1時間あたり数百mg）に成功した（図2）。その他Si, ZnO, ZnSなど金属、半導体など多彩な特性を持つナノチューブ、ナノワイヤーなどを合成した。一方、層状化合物を単層剥離するというユニークなプロセスにより厚さがわずか0.5〜3 nmの様々な酸化物、水酸化物ナノシートを合成し、これらが優れた誘電性や光触媒性、蛍光特性を示すことを明らかにした。

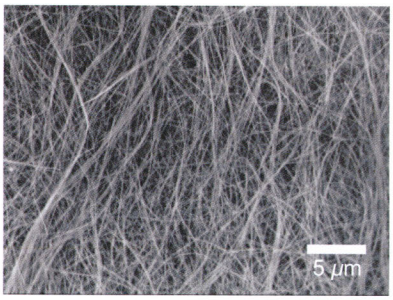


図2 高純度BNナノチューブ

さらに得られたナノスケール物質をナノレベルで精密に組織化したり、異種物質と複合化することにより、機能性材料、デバイスの開発を目指した研究を行った。上述の高純度BNナノチューブでは、ポリマーマトリックス中に高分散させるプロセスを開発し、放熱基板への応用が期待できるナノコンポジット材料を開発した。一方、ナノシートは水相中に分散したコロイドとして得られるため、静電的自己組織化やラングミュア・ブロジェット法により、積み木細工のようにナノシートをレイヤーバイレイヤー累積できることを明らかにし、電子的、磁気的、光化学的機能など、様々な機能発現が可能であることを示した。一例を挙げるとTiやNb系酸化物ナノシートを累積したナノ薄膜（図3）は、厚さ5〜20 nmの極薄領域で、既存材料を大きく上回る誘電性能を発揮し、次世代のコンデンサやトランジスタに欠かせないHigh-k材料として有望であることを突き止めた。一方、太さ

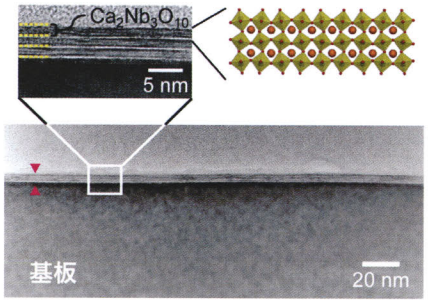


図3 $Ca_2Nb_3O_{10}$ナノシート膜

約2 nmのZnやCdの水酸化物ナノストランドを球状の剛直なタンパク質と複合化して得られる多孔質膜（図4）が、従来の水処理膜の約1000倍のスピードで有機化合物を分離・濃縮できることを明らかにし、「人工透析用フィルター」としての実用化が検討された。その他、ナノ有機モジュールの合目的的な集積化により、カラー電子ペーパーとしての応用が期待される高効率エレクトロクロミック膜、フラーレン素材の超撥水膜など多彩な成果が得られた。セラミックスナノ粒子を対象とした研究においては、TiO_2, ZnOなどのナノ粒子の懸濁液に磁場、電場を印加するという独自の手法により一軸配向させ、従来の方法では困難な組織制御を達成した。またAl_2O_3, $MgAl_2O_4$などのナノ粒子に大電流をパルス状に印加して低速度で昇温、加圧焼結することにより、従来の2倍に達する機械的強度と透明性を持った緻密焼結体を開発する等、様々な材料の開発に成功した。

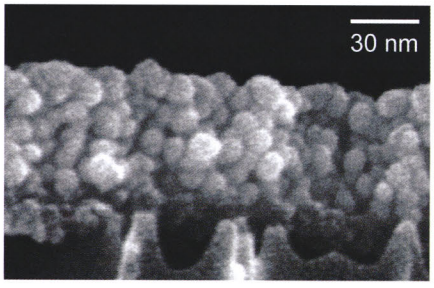


図4 フェリチンをベースとした多孔質膜

4．おわりに

ナノスケールに由来する機能デザインに着目した物質創製、組織制御により、様々な技術分野に役立つことが期待される斬新な材料が多数開発された。今後これらのシーズの応用展開に注力し、さらなる発展、成果の創出につながっていくと期待される。

ナノ有機センターの５年

—NIMS の有機・高分子研究の第一歩—

センター長　一ノ瀬 泉

１．センターの目的

ナノ有機センターは、デンドリマーや超分子、人工的にデザインしたタンパク質、あるいは無機クラスターや高分子など、特異な形状や機能を有する新しいナノ物質を研究対象として選んだ。このようなナノ物質（ナノ有機モジュール）は、薄膜やファイバー、ナノデバイスなど、新しいナノ材料を創り出すための「機能ユニット」となる。本センターでは、ナノ有機モジュールから目的に応じた組織構造を設計し、新しい機能をもつ高分子ナノファイバー、生体分子の超高感度の検出システム、グリーンケミストリーを支えるナノ分離膜、有機 FET や表示デバイスの開発を目指した。

２．活動概要

第一期中期計画（2001 年度～2005 年度）の中盤から後期にかけて、物質研究所では 3 つの有機系の研究グループ（高分子性酸化物グループ、超分子グループ、機能モジュールグループ）が立ち上がった。これらのグループでは、グループリーダーが NIMS 外から採用され、それまでの NIMS には無かった有機・高分子分野の材料開発を担当することになった。一方、ナノマテリアル研究所にも外部から新しいグループリーダーが採用され、ナノアーキテクチャーグループとバイオナノマテリアルグループにおいて有機材料の微細加工や生体高分子の単分子解析技術の研究が始まっていた。第二期中期計画（2006 年度～2010 年度）では、上記の 5 つの研究グループが結集し、新設されたナノ有機センターにおいて「ナノ有機モジュールの創製」というプロジェクトを担うこととなった。

ナノ有機センターのプロジェクトは、NIMS の有機・高分子系の最初のものであり、その研究対象には、タンパク質や DNA のような生体高分子から、金属錯体を含んだ高分子、分子集合体や超分子まで向けられた。また、必ずしも有機物質に限らず、フラーレンや無機ナノストランドも主要な研究対象とされた。これらは、いずれも特異な形状と機能をもつ巨大分子であり、組織構造の設計により、低分子には見られない優れた機能を発現する可能性がある。一方、材料化のためには、巨大分子の薄膜化や配向、配列を制御する技術が重要となる。コロイド化学や高分子科学に基づき、巨大分子の組織構造を構築することも、本プロジェクトの大きな柱として位置づけられた。

プロジェクトの開発目標としては、ナノ有機モジュールの分子認識特性に着目し、高感度の生命分子センサーやバイオハザードの高選択的な除去、極薄の多孔性自立膜によるナノ分離シ

表 1 ナノ有機センターの所属グループ

機能膜グループ（2006.4～2011.3） （ナノストランド、高速水処理膜、高分子ファイバー） リーダー：一ノ瀬 泉
機能モジュールグループ（2006.4～2009.3） （配位高分子、ロタキサン、酸化還元ポリマー） リーダー：Dirk G. Kurth サブリーダー：樋口 昌芳（2007.10 より併任）
超分子グループ（2006.4～2007.3） （多孔性材料、界面分子認識、吸着） リーダー：有賀 克彦（2007.4 より併任）
ナノアーキテクチャーグループ（2006.4～2011.3） （有機トランジスタ、有機・高分子 EL 素子、DNA 鋳型） リーダー：三木 一司
バイオナノマテリアルグループ（2006.4～2009.5） （ナノプローブ技術、生命分子の単分子解析） リーダー：荒川 秀雄
高分子グループ（2007.4～2011.3） （導電性高分子、有機分子センサー、有機材料） リーダー：竹内 正之
国際ジョイントラボ（Potsdam）（2007.4～2010.3） （液状フラーレン、超撥水材料） リーダー：中西 尚志
ネットワーク錯体グループ（2008.4～） （MOF、金属イオンのシーケンス制御） リーダー：Omar M. Yaghi（併任） サブリーダー：田代 健太郎（併任）
機能材料化学グループ（2009.4～2011.3） （酸化還元ポリマー、電子ペーパー） リーダー：樋口 昌芳（併任）
国際ジョイントラボ（Mainz）（2010.6～） （レドックス応答性高分子、ゲル） リーダー：池田 太一

ステムの開発を目指した。本センターが所属したナノスケール物質領域は、実用化を目指した材料研究だけではなく、新物質を組織的・系統的に探索・創製することを大きな目的としていた。本センターでも、新しい有機・高分子の合成と機能探索に力を入れ、レドックス特性を示すポリマーや新しい導電性高分子、室温で液状の巨大分子、多孔性の配位高分子などの創製を行った。本センターでは、最先端の有機合成化学による物質創製を担うグループとして、2007年度に高分子グループ、2008年度にネットワーク錯体グループが立ち上げられた。なお、高分子グループの竹内グループリーダーは、2008年度から3年間「分子センシング材料プロジェクト」を実施している。

ナノ有機センターでは、有機・高分子材料の研究体制を迅速に構築するために、国際連携を積極的に進めた。機能モジュールグループのリーダーには、マックスプランク研究所（MPI）のコロイド界面部門（Potsdam）の Dr. Dirk G. Kurth が担当し、同部門には、高分子グループの中西尚志研究員が国際ジョイントラボのグループリーダーを兼務した。一方、ネットワーク錯体グループのリーダーには、UCLA の Prof. Omar M. Yaghi が担当した。2010年度からは、機能材料化学グループの池田太一研究員がMPI高分子研究部門（Mainz）の国際ジョイントラボのグループリーダーを兼務している。

本センターでの5年間の研究に携わった研究グループを表1に示す。

3．研究成果

3-1 高速水処理膜

NIMSでは、ナノストランドと呼ばれる極細の無機ファイバーが水中で自発的に形成され、その水溶液をフィルターで濾過すると、極薄の自立膜を形成できることを見出していた。ナノストランドは、銅や亜鉛、カドミウムの水酸化物であり、その表面には多くの正電荷を有する。本センターでは、このようなナノストランドに水中の高分子やタンパク質を吸着させ、その水溶液をフィルターで濾過することで、様々な自立膜を形成できることを見出した[1]。中でもフェリチンという球状タンパク質を吸着させ、濾過により作製したナノシートでは、同等の阻止性能を示す既存の限外濾過膜と比較して、1000倍のスピードで有機分子を分離できることが明らかになった[2]。

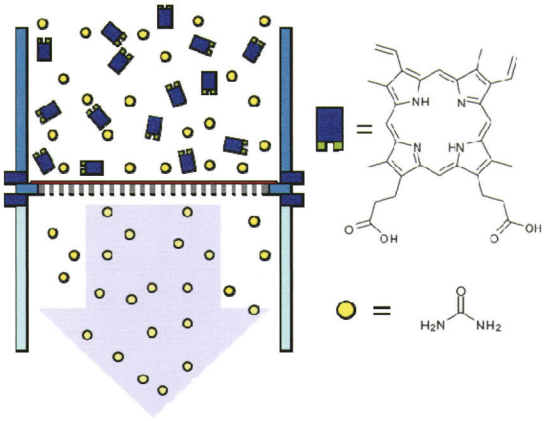


図1 有機分子の高速分離を可能にするフィルターの模式図[2]

ナノストランドを利用する多孔性ナノシートの製造法は、幅広い水溶性の物質を利用できる。実際、導電性高分子やラテックス粒子を用いて、高透過性の限外濾過膜が開発されており、タンパク質の分離膜、バイオフィルターとしての応用が期待されている。先のフェリチンを用いた高速水処理膜は、人工透析用のフィルターとしての実用化が検討されている。

ナノ有機センターで開発された高速水処理膜は、膜厚が数10から100 nm程度であり、内部には多数のナノ細孔が存在する。このような細孔中の水の透過機構は、学術的にも非常に興味深い。本センターでは、計算科学センターと協力して、ナノ細孔中の水の運動性を第一原理計算により検討し、密度や拡散係数、構造化などの評価を行った。また、ナノ細孔中の水の巨視的物性の解明に関しては、本センターにおいて、科学技術振興機構（JST）の CREST 研究が実施されている。

3-2 シャボン膜から無機ナノシートへ

ナノ有機センターでは、ナノ厚みの自立膜の新しい製造方法として「シャボン膜」に着目し、工学的応用を目指した幅広い基礎研究を行った。カチオン性の界面活性剤の水溶液を数マイクロメートルの細孔の中で乾燥させると、二分子の厚みの自立膜が得られる。この膜（乾燥泡膜という）は、数nmの厚みにも関わらず、高真空下でも安定に存在できる。従来、シャボン膜の形成には水の存在が不可欠と考えられていたが、実際には、水が完全に消失しても、膜の形状を保持できることが分かった。双性イオン型の界面活性剤から形成した乾燥泡膜は、180℃程度の熱安定性を示す。このような乾燥泡膜には、

カーボンや金属、化合物半導体（CdSe）などを蒸着できることが分かった[3]。即ち、液体のシャボン膜から形成される乾燥泡膜は、平滑な無機自立膜を製造するための基板となる。

膜厚が数 nm である乾燥泡膜は、サイズを数 10 マイクロメートル以上にすることが困難であった。この問題を克服するために、本センターでは、イオン性液体を利用した乾燥泡膜の製造を検討した。蒸気圧が著しく小さなイオン性液体は、ポリエチレングリコールを親媒基とする界面活性剤を用いることで、高真空下でも安定な泡膜を与えた。界面活性のポリマーを用いた場合（図 2）、数 250 マイクロメートルのサイズで数 10 nm の厚みの高分子膜を製造することも可能であった[4]。

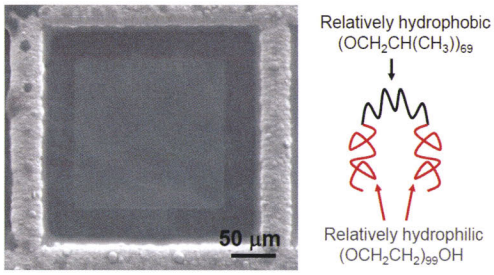


図 2 界面活性ポリマーのナノ厚みの泡膜[4]

このような手法は、部分ケン化ポリビニルアルコールのような界面活性ポリマー、あるいはゼラチンのような高温で表面張力の低下を示すタンパク質などにも適用することができ、有機ナノシートの一般的な製造方法として広がりつつある[5]。

3-3 超撥水コーティング

表面の撥水性の制御は、材料設計における重要なパラメーターである。水の接触角が 150° を超える高度な撥水性（超撥水）は、繊維の防水性の向上や汚れ防止など応用範囲が広い。しかしながら、耐久性の大きな超撥水表面を形成することは容易でなく、様々な検討が行われてきた。ナノ有機センターでは、フラーレンにアルキル鎖を導入した化合物が優れた超撥水性を発現することを見出した[6]。このような化合物では、アルキル鎖の部分とフラーレンの部分がそれぞれ別々に自己集合する傾向があり、有機溶媒中で熟成することで、フラクタル次元の大きな高表面積の形状となる。このようなフラーレン誘導体の溶液を塗布し、ゆっくり乾燥させると、材料の超撥水化が可能となる。

我々は、超撥水コーティング剤としての更なる性能向上を目指し、アルキル鎖にジアセチレン基を導入することを検討した[7]。このような化合物からは、表面積が著しく大きなコート膜を形成でき、紫外線を照射すると、その構造を保持したままジアセチレン部位とフラーレン部位がそれぞれ重合する。結果として、有機溶媒への安定性と機械的強度が向上し、高撥水性コーティングが可能となる。

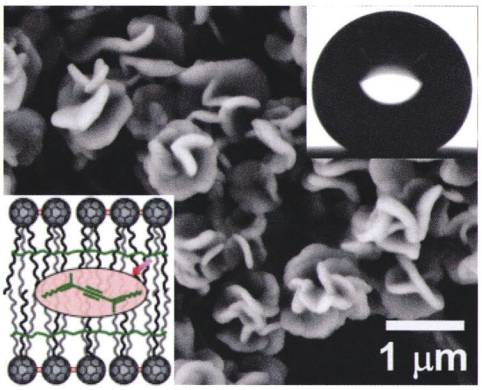


図3 フラーレン修飾体の架橋により安定化された高撥水性被覆膜[7]

アルキル鎖をフルオロアルキル鎖に置換しても、必ずしも接触角の増大が見られない。このことから、フラーレン誘導体では、フラーレン部位が外側を向いた会合体を形成し、その撥水性に寄与していると考えられる[8]。

フラーレン誘導体は、有機溶媒中で様々な会合形態を示すため、ナノからマイクロメートルにおける構造設計に幅広い可能性を持つ。また、溶媒により溶解性が大きく異なっており、耐薬品性が高いなど、巨大分子としての優れた性質を持ち合わせている。このような材料は、電子材料としても魅力的であり、今後の研究が期待できる[8]。

3-4 ポリチオフェンのサイズ効果

ポリチオフェンは、化学的な安定性や電気伝導性、優れた光学特性を有するため、導電性ポリマーの中でも特に重要な材料である。本センターでは、ポリチオフェンの主鎖が硬直になるように分子設計することで、従来とは全く異なる光・電子機能を発現させることに成功した。図 4 では、ポリチオフェン鎖の周囲がアルキル鎖（絶縁層）で巧みにコーティングされており、主鎖が外部環境から遮蔽されている。このポリ

マーでは、非常に剛直なコンフォメーション（分子の立体構造）が実現されており、1 本の導電性高分子を分子レベルで絶縁被覆した電気コードのような構造となる。TRMC（Time-Resolved Microwave Conductivity）法で高分子鎖 1 本のキャリア移動度を測定したところ、有機半導体としては最高レベルの値（0.9 cm^2/Vs）を示した。また、個々の導電性高分子が欠陥なく覆われているために、高分子鎖間での短絡がないことも明らかとなった[9]。

被覆ポリチオフェンの分子長を二量体から十量体まで変化させると、蛍光スペクトルが青から赤へと連続的に変化する。そのバンドギャップは、分子長の逆数に比例しており、顕著なサイズ効果を示すことが明らかになった。被覆ポリチオフェンでは、吸収波長と蛍光波長の間のストークシフトが小さく（790 cm^{-1}）、蛍光量子効率（61%）が一般のアルキル置換ポリチオフェン（41%）と比較して大きい[9]。導電性高分子で半導体ナノ粒子のような明瞭なサイズ効果が見出されたことは極めて興味深く、この物質のコンフォメーションが著しく制限されていることを示している。

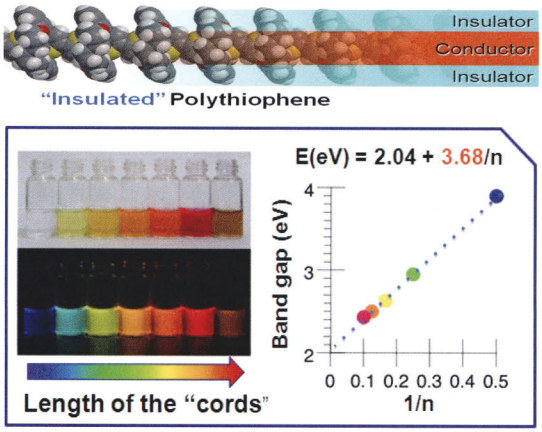


図4 被覆ポリチオフェン（分子ワイヤー）の構造とポリマー鎖長による発光特性ならびにバンドギャップの変化[9]

3-5 爆発性有機分子のセンシング

分子センシング材料プロジェクトでは、気相における極微量の有機分子を検出するための材料とその検出システムを探索した。このような材料は、空港における爆発物の検出などテロ対策技術として有望視されており、食品の安全性の確認や医療用センサーとしても大きな期待が持たれている。

本センターでは、蛍光特性をもつ 2 つのシアノスチルベンをビナフチル基に連結させた化合物を分子設計し、この化合物を有機溶媒中で自己会合させることで、ナノファイバーを形成させることに成功した。発達したナノファイバーは、クロロホルムとトルエンの 1：3 の混合溶液中で得られる。この溶液をキャストすると、図 5 の SEM 像に示すような繊維状のフィルムが得られる。このフィルムは、シアノスチルベン基からの強い蛍光を発し、吸収された光からの量子収率は 33%に達する。

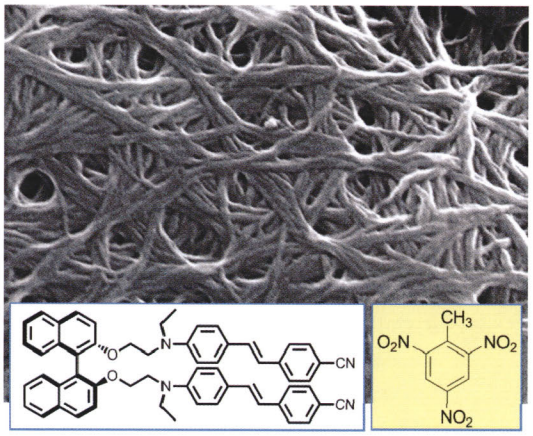


図5 トリニトロトルエン（黄色）を識別する有機高分子ナノファイバー[10]

シアノスチルベン基の発光は、ジニトロトルエンやトリニトロトルエンが存在すると光誘起電子移動反応により消光される。我々は、繊維状のフィルムをジニトロトルエンの希薄な蒸気に晒すと、フィルムからの蛍光強度が瞬時に低下することを確認した。蛍光強度の減少は、繊維状の構造をもつフィルムでは 90%を超える。一方、ビナフチル基で連結されていないシアノスチルベンでは、このような蛍光強度の減少が起こらない。蒸気圧から換算すると、検出可能なジニトロトルエンの濃度は、ppb オーダー（10^{-9} g/g）となる。同様な高感度検出は、トリニトロトルエンでも可能であった。

3-6 ロタキサンポリマー

酸化還元反応により電気的・力学的特性を大きく変化させる材料を開発するために、本センターでは、ポリチオフェン（導電性高分子）に環状の酸化還元部位（ビオロゲン）が連結した新しい高分子を合成した（図 6）。この高分子では、ネックレス状に配置された酸化還元部位が幾何学的に拘束されており、導電性高分子の分子鎖と常に接している。また、ビオロゲン部位とポリチオフェン鎖は、電子のドナーとアクセ

プターの関係にあり、酸化還元反応により高分子特性が大きく変化する。

ネックレス状導電性高分子は、モノマーを透明電極（ITO）上で電気化学的に重合することで、100 nm 程度に薄膜化することができ、その薄膜は、電圧の印可により赤色から薄青色に可逆的に変化する。このため、調光材料やカラー電子ペーパー、あるいは電界効果トランジスタなどへの応用が期待されている[11, 12]。

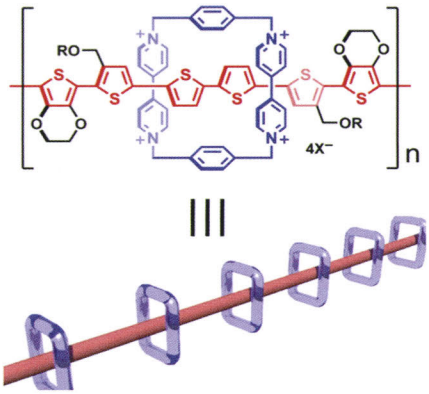


図6 環状ビオロゲンとポリチオフェン誘導体のロタキサン型ポリマー[11]

3-7 高配向有機 FET

ナノ有機センターでは、アゾベンゼン基を有するポリイミド化合物を用いて光配向膜を製造する技術を有する。この光配向膜は、その上に液晶性の共役高分子[13, 14]、あるいはペンタセンなどの機能性有機分子[15, 16]の配向膜を形成できるため、偏光高分子電界発光（EL）素子や高性能有機電界効果トランジスタ（FET）の作製に利用できる。

フルオレニル／ビチオフェン型コポリマー（Poly[(9,9-dioctylfluorene-2,7-diyl)-co-bithiophene)]：F8T2）は、空気中で安定な液晶性共役高分子であり、高いホール移動度を示す。また、その液晶性を利用して骨格構造を一軸配向させることによって、配向方向に沿ったホール移動度を増強させることができる。我々は、アゾベンゼンを含むポリイミド（Azo-PI）光配向膜上に F8T2 の高配向膜を形成し、異方的かつ高い電界効果移動度を確認した[17]。

図7に作製した高配向 F8T2-FET の構造を示す。Azo-PI 光配向膜（11 nm）を形成した後、ソース・ドレイン電極を作製し、F8T2 層をスピンコートし、285℃でアニール後に室温まで急冷することによって、高配向 F8T2 層を形成した。この膜上にゲート絶縁膜を堆積した後、ゲート電極を形成して FET を作製した。クロスニコル配置の偏光顕微鏡で FET 素子を回転しながら観察すると、高配向 F8T2 層に由来する明暗が観察される（図7）。このデバイスの伝達特性から決定した飽和領域の電界効果移動度は、F8T2 のポリマー鎖とチャンネル（電流）の方向が平行の場合 0.016 $cm^2V^{-1}s^{-1}$、ポリマー鎖とチャンネルの方向が垂直の場合、0.002 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ であった。平行配向素子、垂直配向素子共に、ヒステリシスがほとんどないノーマリーオフの p-チャンネル・トランジスタ動作を示し、両素子共に 10^7 を超える on/off 比を示した。平行配向素子の移動度は、これまでに報告されている F8T2-FET の移動度の最高値と同等であった。Azo-PI 光配向膜は2次元配向パターンを容易に作製できるので、高配向活性層を有する有機 FET の集積化に適した配向膜である。

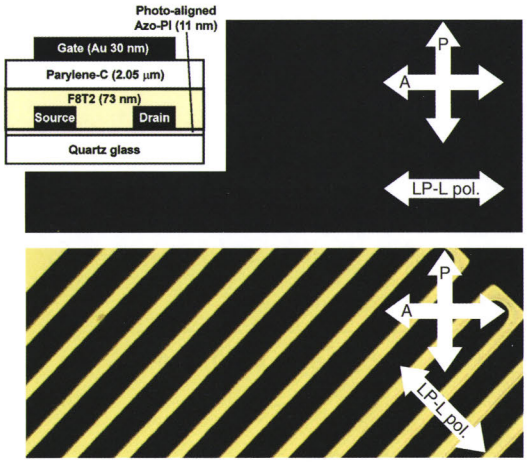


図7 フルオレニル／ビチオフェン型ポリマーのFETの偏光顕微鏡像[17]

3-8 ナノ粒子近接場光源

近接場光は特定波長を集光できるため、近年、光センサーや太陽電池、光化学反応などへの応用が期待されている。しかし、これらのデバイスを実現するためには、実用化が可能な大面積の近接場面光源が必要となる。本センターでは、アルカンチオール分子を利用して、近接場光の点光源となる金ナノ粒子を金被覆基板上に緻密に並べることで、この大面積化に成功した[18]。

直径 10 nm の金ナノ粒子を用いた場合、一つの金ナノ粒子に注目すると少なくとも 3〜4 個の隣接ナノ粒子までは粒子間距離が等しい秩序的な配列構造を有する（図8）。金ナノ粒子配列の吸収波長は、金ナノ粒子径と隣接金ナノ粒子

との距離をパラメーターとして、600 nm から 1100 nm の間で調整できる。この結果、これらのナノ粒子の配列構造は、可視光領域から遠赤外領域までの幅広い波長の近接場光源として利用できる。

光源が点から面になることで、近接場光には幅広い応用の可能性が広がる。我々は、金ナノ粒子の配列構造による近接場光源の光を著しく増幅することを、近傍に存在する蛍光分子の発光強度の増大から実証した。

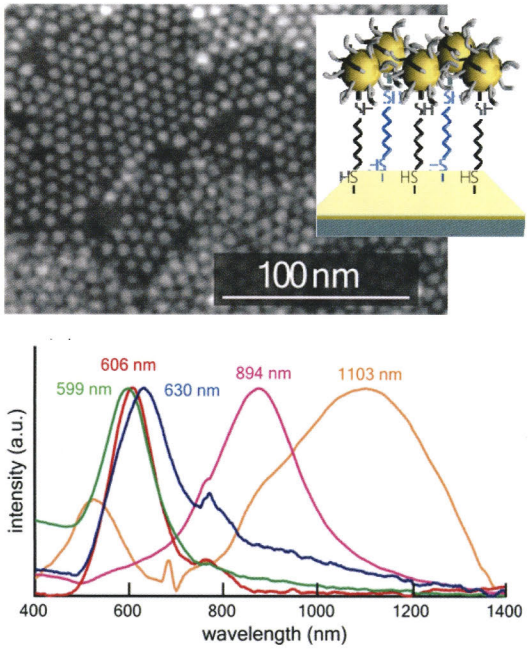


図8 金ナノ粒子2次元配列のSEM像、ナノ粒子間径と隣接距離に依存した吸収スペクトル変化[18]

4．今後の研究動向

ナノ有機センターは、有機材料を対象とするNIMS の最初の研究センターとして、外部からの優秀な人材の獲得、若手の育成、最先端の研究環境の整備、化学系企業との連携など、多様な役割を担った。特に、MPI や UCLA とは、グループリーダーの招聘・派遣により相互に密接に連携し、結果として、NIMS の有機材料の研究レベルを急激に向上させることができた。

一方、本センターでは、有機材料の性能向上や耐久性の評価にも力を注いだ。5 年間の研究で見出された様々な新材料は、企業との連携を深めつつ、具体的な用途開発を進めることで、我が国の競争力の向上につながるであろう。

参考文献

1) X. Peng, J. Jin, E. M. Ericsson, I. Ichinose: J. Am. Chem. Soc. **129** (2007) 8625.
2) X. Peng, J. Jin, Y. Nakamura, T. Ohno, I. Ichinose: Nature Nanotech. **4** (2009) 353.
3) J. Jin, Y. Wakayama, X, Peng, I. Ichinose: Nature Mater. **6** (2007) 686.
4) W. Bu, J. Jin, I. Ichinose: Angew. Chem. Int. Ed. **47** (2008) 902.
5) I. Ichinose: Free-Standing Nanostructured Thin Films, Chapter 8 in Nanostructured Thin Films and Surfaces, C Kumar (Ed), Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
6) T. Nakanishi, T. Michinobu, K. Yoshida, N. Shirahata, K. Ariga, H. Möhwald, D. G. Kurth: Adv. Mater. **20** (2008) 443.
7) J. Wang, Y. Shen, S. Kessel, P. Fernandes, K. Yoshida, S. Yagai, D. G. Kurth, H. Möhwald, T. Nakanishi: Angew. Chem. Int. Ed. **48** (2009) 2166.
8) T. Nakanishi: Chem. Commun. **46** (2010) 3425.
9) K. Sugiyasu, Y. Honsho, R. M. Harrison, A. Sato, T. Yasuda, S. Seki, M. Takeuchi: J. Am. Chem. Soc., **132** (2010) 14754.
10) C. Vijayakumar, G. Tobin, W. Schmitt, M.-J. Kim, M. Takeuchi: Chem. Commun. **46** (2010) 874.
11) T. Ikeda, M. Higuchi, A. Sato, D. G. Kurth: Org. Lett. **10** (2008) 2215.
12) T. Ikeda, M. Higuchi, D. G. Kurth: J. Am. Chem. Soc. **131** (2009) 9158.
13) K. Sakamoto, K. Miki, M. Misaki, K. Sakaguchi, M. Chikamatsu, and R. Azumi: Appl. Phys. Lett. **91** (2007) 183509.
14) K. Sakamoto, K. Miki, M. Misaki, K. Sakaguchi, Y. Hijikata, M. Chikamatsu, R. Azumi: J. Appl. Phys. **107** (2010) 113108.
15) D. Guo, K. Sakamoto, K. Miki, S. Ikeda K. Saiki: Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 102117.
16) D. Guo, K. Sakamoto, K. Miki, S. Ikeda, K. Saiki: Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 236103.
17) K. Sakamoto, T. Yasuda, K. Miki, M. Chikamatsu, R. Azumi: J. Appl. Phys., **109**, (2011) 013702.
18) K. Isozaki, T. Ochiai, T. Taguchi, K. Nittoh, K. Miki: App. Phys. Lett., **97** (2010) 221101.

ナノセラミックセンターの５年

―ナノ粒子プロセスの高度化によるイノベイティブセラミックスの創製―

センター長　目 義雄

１．センターの目的

近年、IT・半導体、環境、原子力、航空宇宙などの先端産業を支える新デバイスの開発、機器の発展、高効率化、環境負荷の低減が強く求められている。ナノセラミックスセンターでは、光、電磁機能、耐熱性や高強度といった基本的特性の先鋭化に加えて、これらの特性を意図的に重畳あるいは洗練させた多機能性のイノベイティブセラミックスを創製すること目指している。ここでは、種々のナノ粒子プロセスを追求し、高度化を図るとともに、機能発現機構に基づいたナノ構造設計の指針構築と新機能材料の合成・評価までを一貫させ、相互の連携によってより新規な展開を図る。

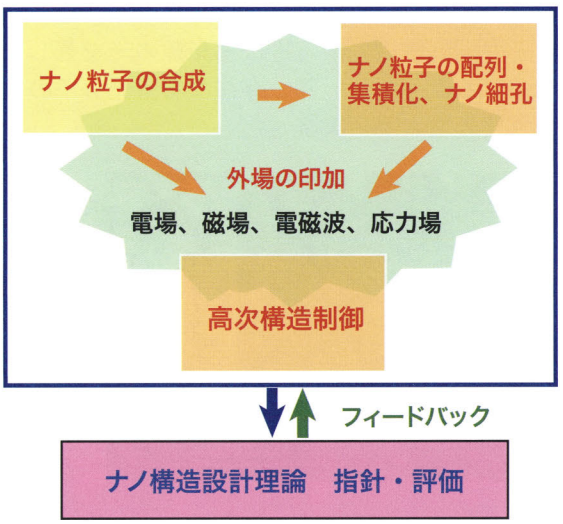


図1 研究要素間の連携

２．活動概要

当センターは、ナノスケール物質領域に属する研究センターとして発足し、以下の６グループが設置された。

① 粒子プロセスグループ（GL：目 義雄）
② 非酸化物焼結体グループ（GL：田中 英彦、定年退職により、H21 年度より廣崎 尚登）
③ 窒化物粒子グループ（GL：廣崎 尚登）
④ 高融点微結晶グループ（GL：平賀 啓二郎）
⑤ プラズマプロセスグループ（GL：石垣 隆正）
⑥ 機能性ガラスグループ（GL：井上 悟）

要素技術は、(1)均一な組成、結晶子径の制御されたナノ粒子の合成、(2)粒径の揃ったナノ粒子配列・集積化・分散制御、規則配列多孔体の作製と空間利用、(3)マイクロメートルからナノメートルオーダーまでの高次構造制御、(4)局所構造と対象機能の発現との理論的・実験的検討によるナノ構造設計、である（図 1）。各要素の年次計画を図 2 に示す。

特に、ナノ粒子プロセスの高度化には、外界から反応場に、電場、磁場、電磁場、応力場などを印加することが効果的であることが分かってきた[1]。各プロセスに関する研究は、いずれも NIMS において先導的に研究されて来た経緯があり、それぞれ高いポテンシャルを誇っている。具体的な

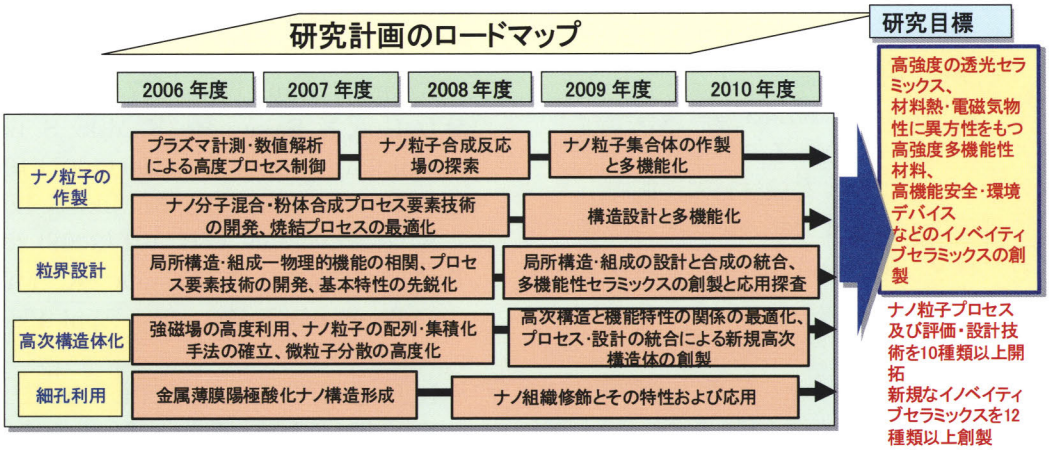


図2 各要素の年次計画と研究目標

要素技術として、反応性熱プラズマによるナノ粒子創製技術、プリカーサーによる高純度非酸化物系ナノ粒子作製技術、気相法による高機能非酸化物ナノ粒子の作製技術、パルス通電（SPS）などの高度焼結技術、強磁場印加による弱磁性体配向技術、電気泳動堆積による膜、積層体作製技術、陽極酸化による規則配列多孔体作製技術などが挙げられる。

3．研究成果

3-1 高周波熱プラズマによる非平衡組成酸化チタンナノ粒子の合成

液体プリカーサーを酸素含有 RF 熱プラズマ中にミストとして噴霧し、蒸発、酸化反応を経て鉄およびユウロピウム、エルビウムを添加した高結晶性酸化チタンナノ粒子を一段プロセスで合成した[2]。

酸化チタンは約 3.2eV のバンドギャップをもち、近紫外光である 380nm 程度までの光を吸収する。酸化チタンホスト格子に吸収されたエネルギーを発光種である希土類イオンに効率的に移動させることができれば、高効率発光体として利用できる可能性がある。しかしながら、チタンと希土類元素ではサイズが大きく異なり（6 配位イオン半径：Ti^{4+}; 0.065、Eu^{3+};0.095、Er^{3+};0.088 nm）、希土類元素は酸化チタン格子中に固溶しがたい。合成に成功した熱プラズマ合成 TiO_2:Eu^{3+}ナノ粒子は、TiO_2 格子に希土類元素である Eu^{3+}を均質に導入したものであり、Eu^{3+}は最大 0.5at%まで固溶した。図 3 に示したように、このナノ粒子から、TiO_2 のバンド励起を与える近紫外光 330-380nm の照射により、波長 617nm にピークをもつ赤色純度の高い発光が得られた。同様に、Er^{3+}が約 0.5at%固溶した TiO_2:Er^{3+}ナノ粒子では、波長 1.54μm の強い近赤外発光を得ている。

磁性半導体として期待されている遷移金属ドープ酸化チタン系では、鉄ドープナノ粒子で熱プラズマ法を用いると鉄が 0～16.7 モル%の非常に広い範囲で TiO_2 に固溶することを見いだした[3]。通常用いられるゾルゲル法など液相合成では、鉄ドープ量の上限は 5 モル%程度であったが、熱プラズマ法では、非常に高濃度の鉄がドープされた酸化チタンナノ粒子が合成可能であった。酸化チタン中の Ti^{4+}の Fe^{3+}による置換は酸素空孔の生成をもたらし、さらに、5 モル%以上の高濃度鉄含有ナノ粒子では、酸素空孔の規則化の結果 Shear 構造が現われた（図 4）。

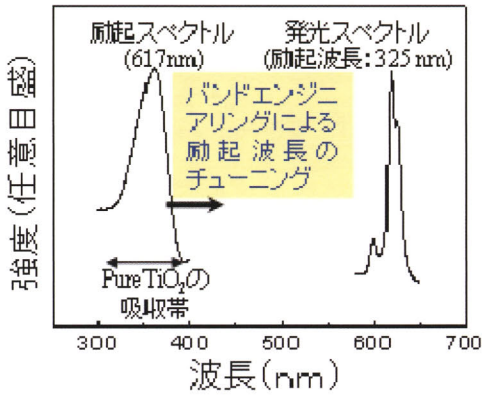


図3 Eu^{3+}ドープTiO_2ナノ粒子の発光および励起スペクトル

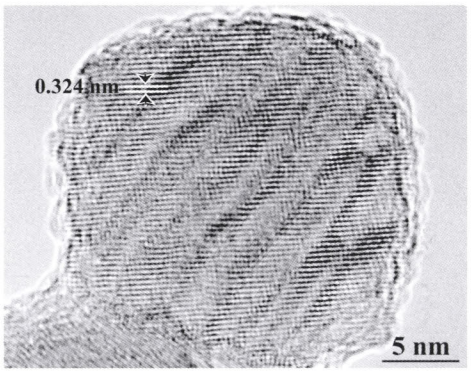


図4 高濃度酸素空孔の規則化による濃淡縞が見られる鉄ドープ酸化チタンナノ粒子のTEM像

3-2 非酸化物系ナノ粉末の合成プロセス

近年、非酸化物系セラミックス産業においては、高純度化や粉末微細化のニーズが強くなっている。プレカーサー法やゾルーゲル法を応用して、有機物質からナノスケールの炭化物セラミックスを合成するプロセスを開発している。有機物質を原料として用いると、高純度精製や粒子微細化が比較的容易であるという利点がある。高純度炭化ケイ素（SiC）のナノ粒子作製には、プレカーサーとなるポリカルボシラン（PCS）高分子をノルマルヘキサンに溶解し、この溶液を撹拌したエタノールに少しずつ滴下することによって、図5のように一次粒子径が 100nm 以下の微細な PCS 粒子が混合液中に析出することを見い出した[4]。このプロセスは、簡便で量産にも適しており、また、混合条件の適正化により、析出する PCS 粒子径を広範囲に制御できる可能性がある。得られた析出物をアルゴン雰囲気中で焼成することにより、SiC 粉末に変換できた。

AlN ナノ粉末の粒径制御に関し、Al_2O_3 ナノ粒子を出発としたガス還元窒化プロセスにおい

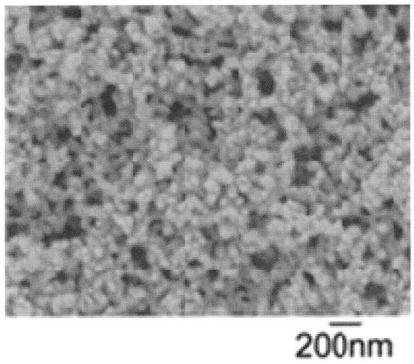


図5 SiCプレカーサー粒子

て、反応過程と熱処理条件の最適化を進め、粒成長を抑えたナノ粉末を合成した。多元窒化物の合成に関し、La_2O_3-SiO_2-CeO_2 系等の酸化物前駆体をガス還元窒化することにより、多元窒化物である$(La,Ce)Si_3N_5$の高純度窒化物粒子を合成した。また、炭素還元窒化により多元窒化物である$(Y,Ce)_3Si_6N_{11}$ の高純度窒化物粒子を合成した。これは、通常の固相反応では生成しない相であり、低温での炭素還元で初めて合成に成功した。以上のように、ガス還元窒化プロセスは、高純度酸化物をプレカーサーとして純度と形態を保ったまま窒化物に変換する手法である [5]。これらの窒化物粒子は、蛍光体や透明焼結体などの光学用途への採用が期待されている。

3-3 多様なナノ構造作製に応用できる多孔体セラミックス

配列したナノメーターサイズの細孔を含有する多孔体セラミックスに陽極酸化アルミナがある。これは反応が進む過程で起こる相互作用により、型などを使わなくても規則的な多孔体組織ができる。このような陽極酸化技術は、アルミニウムの化学的耐久性の改善（アルマイト）やカラーアルミサッシなどの工業的量産技術として開発され改良されてきた技術で、40 年以上の歴史がある。ここでは、陽極酸化技術を、ガラス表面での成膜技術に発展させるとともに、より多様なナノ構造作製技術として高度化する研究を進めた。例えば、Al-Ti または Al-Zr の 2 層金属薄膜をガラス基板上に形成し、Al 層を最初に陽極酸化し続いてより強力な条件で 2 層目の Ti 或いは Zr を陽極酸化するスルーマスク陽極酸化により従来規則配列が困難であった Ti や Zr の規則陽極酸化が可能となった。

作製可能な細孔径は数 nm～1000nm の広範

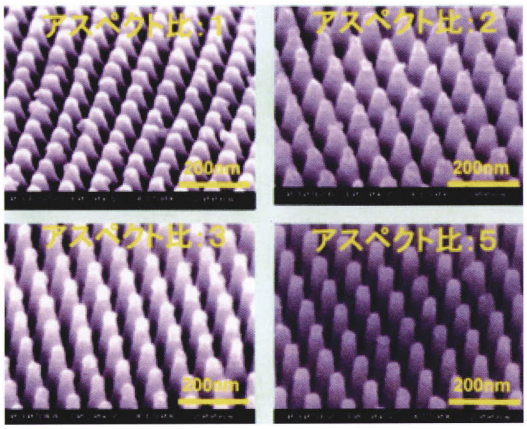


図6 様々な陽極酸化細孔アレイを鋳型として作製したニッケルナノコーンアレイのSEM写真

囲に亘り、細孔の形を通常の円柱状から円錐状や樽状などとすることができる他、細孔中にはゾル・ゲル法や電析法により化合物を導入できるので、ナノメーターサイズの鋳型として利用できる。また、陽極酸化アルミナと細孔中に導入した化合物との溶解度差を利用すると、型そのものを溶かしてしまうことでガラス表面にナノメーターの大きさのロッドやチューブが林立した構造（アレイ）を形成できる [6]。細孔内壁に二酸化チタン膜を付加した光触媒や磁性体を埋め込んだ高密度磁気記録媒体などへの応用が期待されている。

図 6 に陽極酸化アルミナを鋳型として作製した様々な高さ：口径比（アスペクト比）のニッケルナノコーンアレイの走査電子顕微鏡写真を示す [6]。このようにアスペクト比を大きくとれるので無反射膜やセンサーなどへの応用が期待されている。また、直流電圧を掛けることで縦の細孔が揃っている構造が得られ、交流の電圧を加えると全く異なる層状の構造となる。

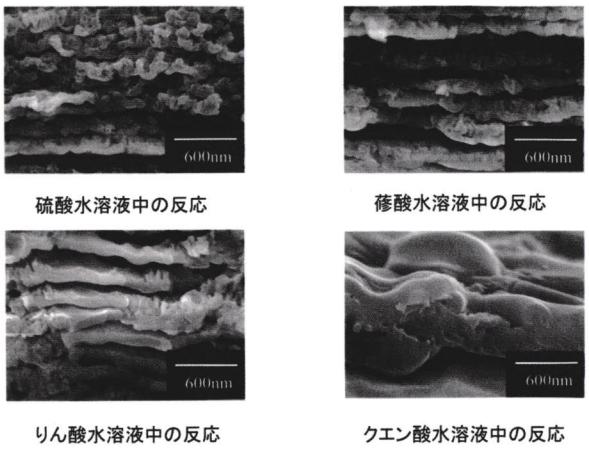


図7 様々な酸水溶液中の交流印可陽極酸化で作られた層状陽極酸化アルミナのSEM写真

種々の酸水溶液を使って作製した層状構造例の電子顕微鏡写真を図 7 に示す[7]。この構造は二枚貝の貝殻構造に似ている。貝殻では層の中がセルに分かれていてより頑丈な構造になっている。このように、直流や交流の電圧を加える陽極酸化技術の複合制御法の開発や、精度を向上することで多様な多孔体やナノ構造を作製できると期待される。

3-4 パルス通電焼結による多機能セラミックスの創製と焼結機構

多結晶セラミックスを微細粒のまま高密度に焼結すると、高い強度と透明性が同時に得られることが期待される。低速度昇温制御パルス通電焼結により微細粒・透明セラミックスの合成を可能とした（図 8）。これにより、Al_2O_3、$MgAl_2O_4$ で最高水準～従来の 2 倍に達する強度と透明性（光の直線透過率 45%～70%）の重畳を達成した。さらに、多結晶体の微視構造（粒径・気孔）と光の透過・散乱・吸収挙動との関係について、理論解析を含めて初めて明らかにした[8,9]。

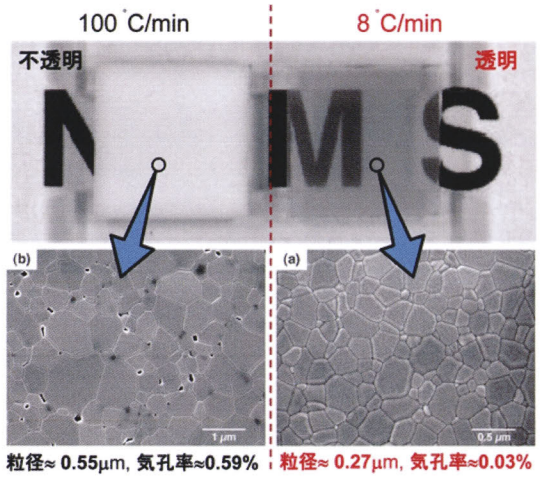


図8 従来手法（左）と本研究の低速度昇温制御SPS（右）の比較

一方、パルス通電焼結の特徴は、大電流（数千アンペア）印加による急速加熱と加圧焼結である。WC などの導電性試料と Al_2O_3 などの絶縁体試料について、均一な組織を得る手法について検討した[10]。また、$MgAl_2O_4$ のパルス通電焼結による緻密化と結晶粒構造の変化挙動を追跡し焼結機構を調べた結果、拡散クリープ（n～1：既存モデル）のみでは説明できないことを見出した（図 9）[11]。焼結速度 $\dot{\rho}_t$ と実効応力 σ_{eff} の相関より求めた応力指数 n は、σ_{eff} の低下（密度 ρ の増加）に伴い $n > 4$ から連続的に減少し、徐々に $n \approx 1$ に近づく傾向を示した。また、焼結中の内部組織の TEM 観察の結果、焼結初期（$n > 4$：図中の↓）では積層欠陥を伴う多くの部分転位組織が観察され、細粒材に特有の機構が現れていると推察される。焼結が進行すると、高密度域（$n \approx 1$）では低密度域で確認された転位組織は観察されなくなった。以上の焼結挙動および組織観察の結果より、スピネルの焼結は、$\rho_t < 73\%$ の焼結初期（$n > 4$）では塑性変形、$\rho_t = 73\text{-}85\%$ の中期（$n \approx 1$）では拡散機構が支配的な焼結機構であると解釈した。

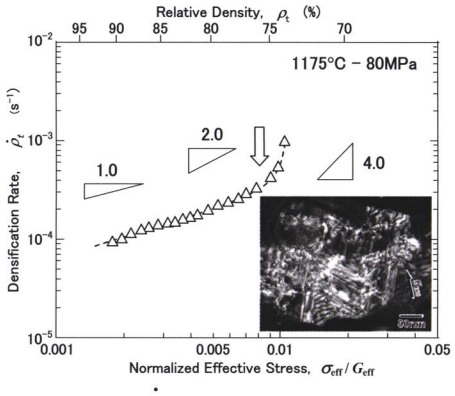


図9 規格化した応力に対する緻密化速度．暗視野TEM像は、$\rho_t = 74\%$で観察された積層欠陥を示す

3-5 電気泳動堆積法（EPD）の高度化

従来の EPD プロセスでは、コストや環境問題、粒子分散性の高さや容易さから水系サスペンションの利用が求められているが、水の電気分解で発生する気泡が粒子堆積層内に巻き込まれ膜質や膜密度を低下させる問題を抱えており、有機溶媒系サスペンションが多く用いられ水系溶媒の使用は実用化に至っていなかった。しかし、水系溶媒を用いた場合でも、印加する直流をパルス状（矩形波）としその ON/OFF スイッチング速度を速くすると、気泡の生成が徐々に減少し、ある一定のスイッチング速度で気泡の発生が完全抑止された堆積膜が形成できることを見出した（図 10）[12]。

導電性ポリマーで被覆したセラミックスを基材とする電気泳動プロセスは、非導電性のセラミックス上への粒子の体積を可能とし、EPD 法の適用分野を大きく広げた[13]。また、DC パルス電気泳動堆積法は、従来の有機溶媒系プロセスを環境やコストに優しい水系プロセスに転化する画期的な方法である。

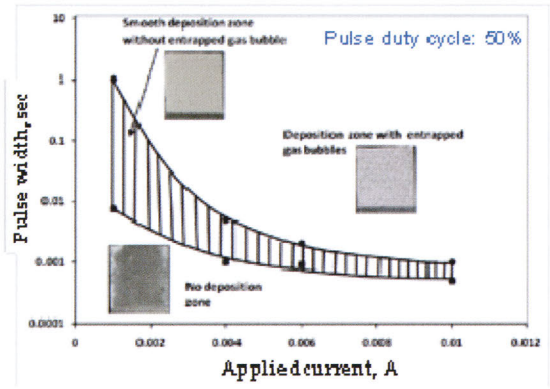


図10 堆積体内への気泡生成に及ぼすパルス印加時間と電流の関係

著者らは、アルミナのような弱磁性体でもその結晶磁気異方性を利用することにより、10 T程度の強磁場中スリップキャストにより配向体を作製できることを実証した[14]。配向体作製の要件としては、結晶磁気異方性を有すること（通常、非立方晶の結晶構造であれば良い）、単結晶粒子が単分散していること、磁化エネルギーが熱エネルギーよりも大きいこと、粒子が回転できる程度に粘度が小さいこと、粒状粒子の場合粒成長することなどが挙げられる。

EPDを強磁場中で行うことにより、基板の向きを変えても結晶方位は磁場印加方向のみに依存することが分かってきた[14]。磁場と電場のなす角度($\varphi_{B\text{-}E}$)を調節することにより、基板に対する結晶方位が制御可能となる。また、EPD中に時間毎に$\varphi_{B\text{-}E}$を変化させることで、結晶方位が違った層を堆積することが可能となる。

図11は，磁場と電場のなす角を$\varphi_{B\text{-}E}$としたとき、$\varphi_{B\text{-}E}=0°$と$\varphi_{B\text{-}E}=90°$を交互に繰り返して積層させたアルミナの例である。$\varphi_{B\text{-}E}$を制御することで配向層を積層した場合でも、下地の堆積層の結晶方向に引きずられること無く、結晶方位を揃えることが可能であることが確認できる。

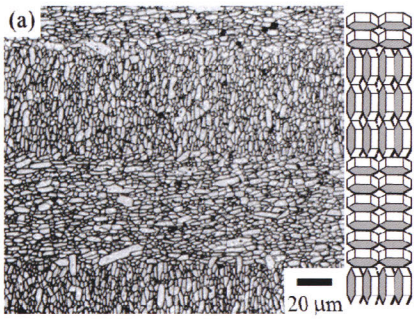


図11 $\varphi_{B\text{-}E}=0°$と$\varphi_{B\text{-}E}=90°$で作製した配向積層アルミナの微細組織

強磁場を利用した結晶方位制御と電場を利用した粒子配置制御が同時に期待できる強磁場EPD法は、結晶方位と組織微構造の双方が高次に制御されたセラミックス薄膜、厚膜、積層体、傾斜組成材料などの作製に応用できる新しいセラミックスプロセスとして期待される。特に、安価な市販の粉末から結晶方位が任意に制御された配向体が簡単に作成でき、汎用性の高いプロセスであるという利点は大きい。現在、構造材料、強誘電体、熱電材料、イオン伝導体、光触媒材料などの高機能化・多機能化に本方法の適用が進められている。

3-6 強磁場中鋳込成形による真珠殻構造の作製

微構造制御による材料特性向上のヒントは、自然界にある。例えば、真珠殻は100nm程度の厚さを持つ配向した炭酸カルシウムの板状組織が積層し、その界面にタンパク質膜を数パーセント含んだ配向積層構造（階層構造）をとる[15]。この組織は、炭酸カルシウム焼結体に比べて、強度、靭性（壊れ難さ）とも格段に優れた特性を持つ。強度と靭性といった背反する特性の向上のヒントはその微構造にある。両者を同時に大きくするためには、そのミクロ構造が1）粒界界面が弱く、2）粒子が棒状、板状組織を有する、という2つの性質を持つことが必須である[15]。ここで、ナノサイズの層として、MAX相セラミックスに注目した。MAX相は$M_{n+1}AX_n$と表され、Mは遷移金属、AはAグループ元素、そして、XはC、またはNとなる[16]。

一例として、MAX相をNb_4AlC_3とした結果を紹介する[17]。このMAX相ではAl原子層とNb、及びC原子層間の結合力が弱いことから、転位が起こりやすく、原子層が滑りやすい。Nb_4AlC_3のナノ層粒子を整列させため、強磁場中で鋳込成形し、さらにパルス通電加熱焼結した。SEMおよびTEM写真から、ナノスケールの大きさの層を有する真珠殻に似たミクロ構造であることがわかる（図12）。

図13は配向性Nb_4AlC_3セラミックスとその他のセラミックス材料の曲げ強度と破壊靭性の比較を示した。この図から分かるように、配向性Nb_4AlC_3セラミックスは曲げ強度と破壊靭性のいずれも最高値を示す。また、Nb_4AlC_3セラミックスは1400℃まで劣化することなく曲げ強度を保持することから、高温用途への適用も可能と考えられる。さらに、Nb_4AlC_3セラミ

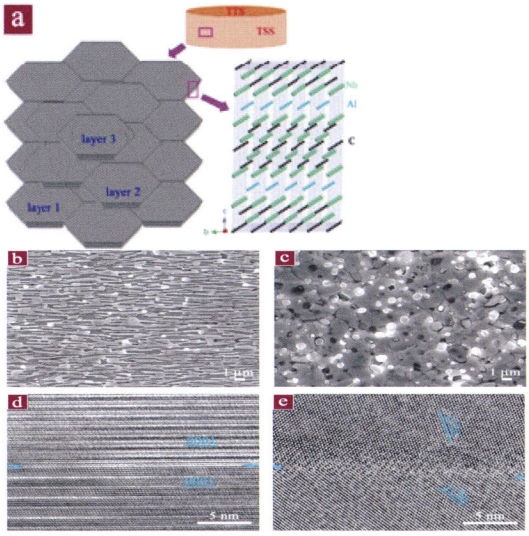


図12 配向Nb_4AlC_3セラミックスの組織構造図(a)、配向体の横面(b)および垂直面(c)のSEM写真、積層面(d) および粒界(c)のTEM写真．ナノオーダー(積層面)からミクロンオーダー(粒界)まで配向積層体となっていることがわかる

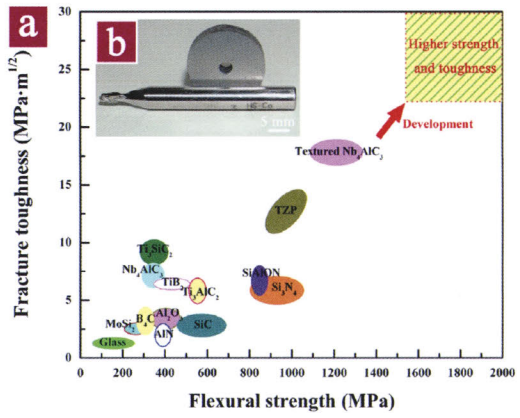


図13 配向Nb_4AlC_3セラミックスとその他の先端セラミックスの曲げ強度と破壊靭性の比較

ックスは加工が容易なため、複雑な構造部品も簡単につくることができ、高性能層状セラミックス材料の開発と設計につながっていくと期待される。

4．今後の研究動向

今後は、ナノセラミックスセンターの様々な成果を活用、さらにプロセス技術を高度化することで、環境調和型無機多機能材料の創製に繋げていく予定である。特に、ナノセラミックスセンターではあまり取り組まなかったフラーレン、ナノチューブ、グラフェンなどのノベルカーボン材料、外場としてナノ構造保持に最も有力と考えられる超高圧の利用、培われたプロセス技術の活用によるセラミックス系の機能探索を加え、より総合的に、より強力な連携の下での取り組みが望まれる。粒子作製、構造体化、設計・評価まで、一環した研究体制で行える研究拠点として、本研究体制に比肩できる大学、機関は見当たらない。単機能の先鋭化された物質・材料、多機能物質･材料の開発には、本プロジェクトが有する一環体制が威力を発揮するものと自負している。

参考文献

1) Y. Sakka et al.: Sci. Tech. Adv. Mater. **8** (2007) 572.
2) X.H. Wang, J.-G. Li, H. Kamiyama, Y. Moriyoshi and T. Ishigaki: J. Phys. Chem. B, **110** (2006) 6804.
3) J.-G. Li, X. H. Wang, K. Watanabe, T. Ishigaki: J. Phys. Chem. B, **110** (2006) 1121.
4) S. Ishihara, H. Tanaka, T. Nishimura: J. Mater. Res., **21** (2006) 1167.
5) H-L. Li, R-J. Xie, N. Hirosaki, Y. Yajima: J. Electrochem. Soc., **155** (2008) J378.
6) T. Nagaura, et al. : Electrochem. Com. **10** (2008) 681.
7) T. Nagaura, F. Takeuchi and S. Inoue: Electrochimica Acta, **53** (2008) 2109.
8) B.-N. Kim, K. Hiraga, et al.: Acta Mater. **57** (2009) 1319.
9) B.-N. Kim, K. Hiraga,et al.: Acta Mater. **58** (2010) 4527.
10) S. Grasso, Y. Sakka, G. Maizzaand C. F. Hu: J. Am. Ceram. Soc. **92** (2009)2418.
11) K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida and K. Hiraga: Scripta Mater. **63** (2010) 565.
12) L. Besra, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka: J. Europ. Ceram. Soc., **30** (2010) 1187.
13) T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka: J. Europ. Ceram. Soc., **30** (2010) 1171.
14) T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka: Sci. Technol. Adv. Mater., **7** (2006)356.
15) M. A. Meyers et al.: Prog. Mater. Sci., **53** (2008) 1.
16) M. W. Barsoum: Prog. Solid State Chem. **28** (2000) 201.
17) C. Hu, Y. Sakka, et al.: Scripta Materia. **64** (2011) 765.

ナノスケール物質萌芽ラボの３年

―ナノ組織制御による機能発現研究―

ナノスケール物質萌芽ラボ長　井上 悟

１．目的

無機、有機－無機複合材料を中心として、ナノスケール物質の新規合成および物性解析研究を進め、独創的な物質合成法・物性評価法の開発を通じて新規機能材料分野を開拓することを目的とした。

２．活動概要

超高圧グループでは、超高圧力下の物質合成技術及び超高圧力下の物質状態の研究を通じ、新高密度物質・高機能材料等の探索を推進するための超高圧力研究システム開発研究を進めた。

ホウ素骨格と金属よりなる高融点ホウ化物（ホウ素／金属≧2）は、共有結合と金属の両者から来る特異な特性を示す。ホウ化物グループでは、ホウ化物を研究対象として、3000℃付近における良質な大型単結晶の育成、さらに、良質な試料の利点を活かした物性評価を行い、新しい特性や現象の発見および材料の開発（Ⅲ族窒化物半導体形成用基板など）を進めた。

試料のサイズが、その物性を決めている特長的な長さまで小さくなると、試料の大きさや形状に起因する新規の量子輸送現象が発現する。ナノ量子輸送グループでは、微細加工装置を利用して、さまざまな物質を加工し、量子現象が顕著に現れやすい低温磁場中で電気的磁気的特性を調べて、新規の量子輸送現象を探索してきた。さらに、有機物や強相関電子系などの物質においても、デバイスへの応用を目指した新規の量子現象の発見を目的に研究を進めた。

「ポリアモルフィズム」とは１成分物質の無秩序な状態（液体、ガラス、非晶質）に多形が存在し、さらに、その無秩序相間で不連続な転移が起こることを意味する。ポリアモルフィズムグループでは、ポリアモルフィズムという新しい観点から液体とガラスをより深く理解することでナノ組織制御のアイデアを創出することを目標としている。具体的には、「液体-液体臨界点」の概念に基づいて、水（H_2O）や水溶液の物性の理解を目指して研究を進めた。

ガラスグループでは、主に新ガラス探索と新ガラス溶解法について研究した。新ガラス探索には、コンビナトリアルガラス研究システムを使用して短時間での探索を実施している。また、新ガラス溶解法開発研究では、大幅な省エネルギー達成を目標に、革新的気中溶解技術についても研究している。

３．研究成果

3-1 基本酸化物構造探索研究の新展開（セスキ酸化物における高配位高密度構造の発見）

酸化インジウムにおいて、ダイヤモンドアンビル高圧装置を使い、40 万気圧以上の圧力でレーザーにより 2000 度以上の温度を発生させることにより、従来よりも 13%密度の高い構造の生成に成功した。この構造は、7 および 8 配位の金属イオンサイトを持ち、理論計算でも構造安定性が確認されたことから、様々な元素置換が予測され、機能性酸化物の探索研究のうえで、新しい基本酸化物構造として注目されている[1-3]（図 1）。

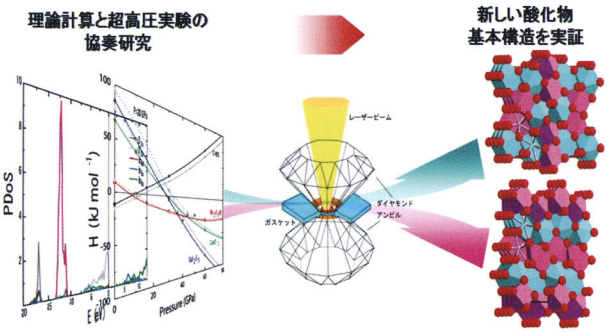


図1 基本酸化物構造探索研究の新展開

3-2 鉄系超伝導体の電子状態を探る

2008 年に発見された鉄とヒ素を含む鉄系超伝導体は、絶対温度 55 度（摂氏−218 度）と比較的高い温度で超伝導になり、現在開発の進んでいる銅酸化物高温超伝導体の強力なライバルになる可能性がある。

ナノ量子輸送グループは、2010 年に強磁場共用ステーションの強磁場磁石を用いて鉄系超伝導体 KFe_2As_2 のドハース・ファンアルフェン（dHvA）振動の測定に成功し、その電子状態を詳細に明らかにした。



図2 試料を強磁場・超低温の測定環境に送り込むための全長3.5mのプローブと試料（左上）、検出コイル（右下）

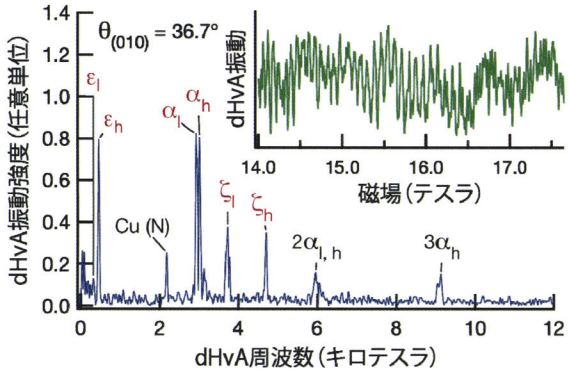


図3 鉄系超伝導体KFe_2As_2のdHvA振動（挿入図）とそのフーリエ変換．測定温度は絶対温度0.08度（摂氏−272.65度）．ε、α、ζの３種類の周波数成分が確認できる．2α、3αなどは高調波．また、Cu(N)とマークされているのは検出コイルの銅線から信号で試料と関係ない

試料を強磁場かつ絶対零度に近い超低温の測定環境に送り込むセットアップを図 2 に示す。図 3 の挿入図は観測された dHvA 振動の一例。振動に含まれる周波数成分を調べると（図 3）、ε（イプシロン）、α（アルファ）、ζ（ゼータ）と名付けた 3 種類の周波数成分がある。磁場をかける方向や温度を変えて多数の測定を行い、電子構造計算と呼ばれる理論計算と比較すると顕著な食い違いがあり、電子と電子の間の相互作用が通常よりも遙かに強い、すなわち強相関の状態にあることが明らかになった。これは、鉄系超伝導体の超伝導機構解明を目指す研究において基本的で重要な知見である。

3-3 ホウ化物単結晶合成とその物性

二ホウ化ジルコニウムは、格子定数、熱膨張率が窒化ガリウムにほぼ一致し、高い熱伝導性と電気伝導性を有する、理想的な基板材料である。しかしながら、融点が 3200℃と高く、良質な大型単結晶の作製が容易でない。そのため、

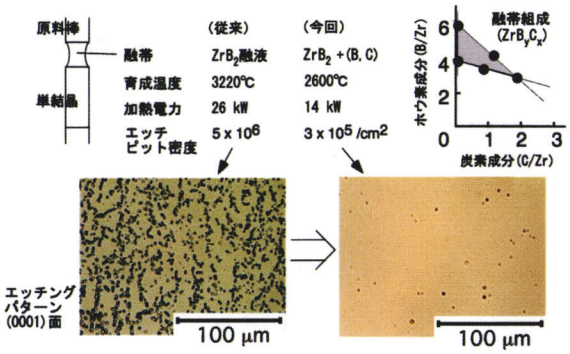


図4 ホウ素炭素系溶媒を用いたZrB_2単結晶の作製

溶媒を用いる浮遊帯域溶融法による結晶育成の結果、育成温度が 600℃と低く設定できることにより加熱電力が 45%低下し、さらに、得られる単結晶中の欠陥（エッチピット密度）が一桁以上減少した。さらに、溶媒を用いるこの手法が他の高融点単結晶の育成においても有効なことを実証した。

得られた各種単結晶を基板とした窒化ガリウム膜の作製においては、基板表面第一層が金属原子であることが、窒化ガリウム膜の成長に決定的な要因になることを実証した。また、固溶体化することで格子定数を一致させた基板においては、成長初期段階からスムースな窒化ガリウム膜の成長を確認した。

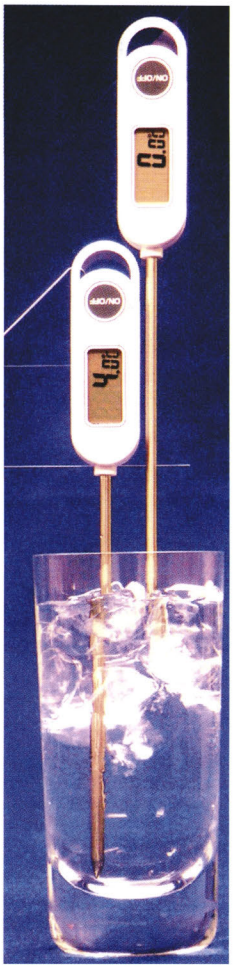


図5 4℃で密度が最大になる

3-4 水のポリアモルフィズム研究

水は 4℃で密度が最大になる（図 5）。これは、低温高圧下で水が 2 つの液体に相分離するために起こると考えられている。低温で水は結晶氷になるため、この液液臨界点仮説の実験的証明は難しい。水を乳化して過冷却状態を作り、低温高圧下で水の体積を精密に測定した。結果は臨界点付近で見られる特有な体積変化を示

し（図 6）、500 気圧、−50℃付近に臨界点があれば、臨界点のスケーリングの式で定性的に記述できることが分かった。

また、水の 2 状態間の変化が不連続であることを明確にするため、2 つの非晶質氷間の体積変化と高濃度の水溶液ガラスの連続的な体積変化を比較した。結果は、「異なる非晶質構造間の不連続な相転移」と「非晶質構造の連続的な構造緩和」が本質的に異なることを示した。

これらの結果は、水の液−液臨界点仮説の妥当性を示している。

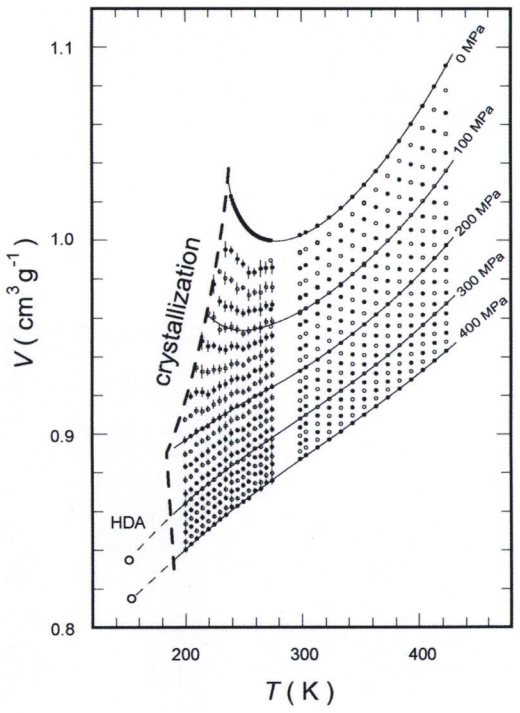


図6 臨界点付近の体積変化

3-5 酸窒化物蛍光体分散ガラスの作製

サイアロンに代表される酸窒化物蛍光体は耐熱性が高く、高温下での利用なども期待される。現状はシリコン系のポリマーに封止することによって LED 等への応用が進められている。近年の LED 技術の進歩により、蛍光体を光らせる光源の出力は向上し非常に高輝度での発光が可能になってきた。しかしながら、光源の出力の増加に伴い、光源近傍は非常に高温になるため、現状においては出力をかなり絞った状態で光源が使用されている。このため、500℃近くの高温においても使用できるような封止材としてガラスに注目し、研究を行った。

ガラスの作製方法としては(1)溶融法、(2)ゾル-ゲル法の二種類を用いた。(1)では、B_2O_3 系ガラス及び TeO_2 系ガラスを対象として、ガラスを 1200℃で作製した。その後、得られたガラスを粉砕し、Ca-α-SiOAlON:Eu^{2+}を添加した後、再度溶融を行った。(2)では、テトラメトキシシラン（TMOS）を原料として、塩基性触媒下において加水分解、縮重合反応を室温で行った後、Ca-α-SiOAlON:Eu^{2+}を添加した。熟成した後、乾燥し、1050℃で焼結を行った。

方法(1)においては、R_2O-B_2O_3(R:Li,Na,K)では、アルカリの添加量が増えるに従って、蛍光体が失活する様子が確認された。R'O-B_2O_3(R':Mg,Ca,Sr,Ba)系ガラスでは、ガラスの溶融温度が十分ではなく、ほとんどガラスを得ることができなかった。また、ZnO-B_2O_3 系ガラスにおいては、蛍光体を失活することなく、ガラスを得ることができたものの、蛍光体の凝集が起こっていた。R_2O-ZnO-B_2O_3 ガラスについて検討したところ、アルカリの添加量が増えるにつれて蛍光体が失活する傾向がみられたものの、数%のアルカリを添加することによって、蛍光体が均質に分散したガラスを作製することに成功した。ガラス構造の解析によって、ガラス中に形成される非架橋酸素の形成が蛍光体の失活に影響することが示唆された。

一方、TeO_2 系ガラスでは、蛍光体無添加ではガラスの形成は可能であったものの、ほとんどのガラスは蛍光体を添加すると、蛍光体が黒っぽく変化し、失活する様子が確認された。ガラス転移温度が比較的低いガラス系では、再溶融温度をガラス転移温度付近まで下げることによって、蛍光体が失活しないで分散するガラスが形成できることが確認された。これらの蛍光体分散ガラスは、ガラスの厚さ及び蛍光体添加量によって白色に近い色度を得ることができた。図 7 に蛍光体を分散した Na_2O-ZnO-B_2O_3 ガラス、および TeO_2 系ガラスの写真を示す。TeO_2 系ガラスの方が屈折率が分散した蛍光体と近いため、蛍光体が均質に分散していることがわかる。このため、TeO_2 系ガラスの方が発光の効率が高くなることも確認された[4]。

方法(2)においては、蛍光体を添加したシリカガラスの作製に成功した。ゾル-ゲル法では、乾燥時に働く毛管力によって亀裂等が形成し、大きなバルクの形成が難しいことが知られているが、数 cm の大きさのバルク形成に成功した。

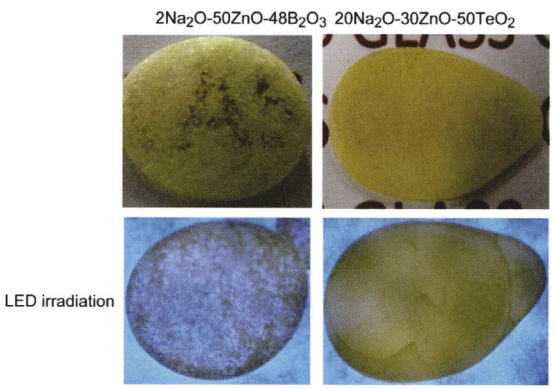


図7 蛍光体分散Na_2O-ZnO-B_2O_3ガラス及びNa_2O-ZnO-B_2O_3ガラスの外観とLED露光時（下段）[4]

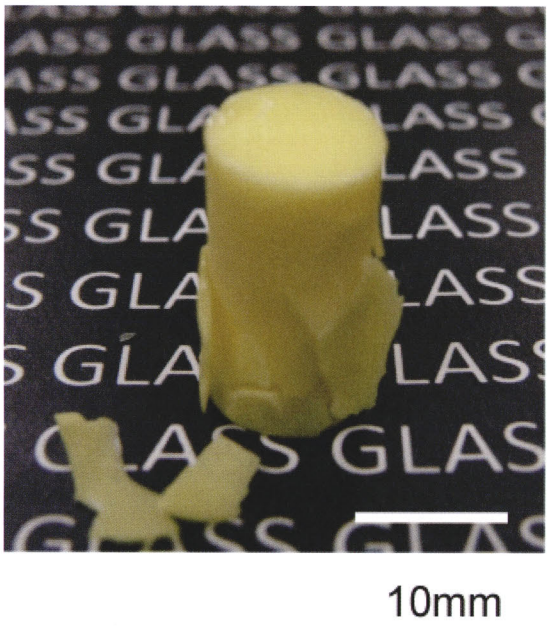


図8 蛍光体分散シリカガラスの外観図[5]

図8には5mass%の蛍光体を含むシリカガラスの写真を示す。ガラスが厚い時は、ガラス中で励起光が散乱してしまい白色は得られなかったものの、ガラスを薄くし蛍光体添加量を制御することによって白色の発光が得られることが明らかになった[5]。

4．今後の研究動向

これまで整備・開発されてきたベルト型高圧装置、ダイヤモンドアンビルセル、衝撃圧縮装置を基盤とした高圧力技術の更なる発展（圧力・温度領域の拡大とその制御技術の精密化）を進めるとともに、これらを連携して、高圧下における反応性流体相の制御と高密度相凍結のための制御技術の開拓を軸として、未知の現象の解明、新規超硬質材料、水素吸蔵材料、新半導体材料・超電導物質の探索・創製等に向けた新物質・材料の合成を目指す。

電子相関が強い系では、従来の理論の枠組みでは説明できない新規のメカニズムによる超伝導が出現する。今後、我々はそのような超伝導体の電子構造を決定し、超伝導メカニズムを実験的、理論的に解明したいと考えている。

ホウ素骨格と金属よりなる高融点ホウ化物（ホウ素／金属≧2）は、共有結合と金属両者の多彩な特性を示すため、これら特徴ある特性の組み合わせに注目して、材料としての検討がなされている。われわれのグループにおいても、格子定数、熱膨張、熱伝導等に注目した基板材料、低い仕事関数や電気伝導性に注目した電極材料などとしての可能性を検討した。今後も、魅力ある特性をもつホウ化物の材料としての利用が検討されていくものと思われる。

ポリアモルフィズムの概念は、水の液液相転移を理解するだけでなく、乱れた系（液体、ガラス、非晶質など）の見方を大きく変革し、それらの構造と物性を高度に制御できる可能性を示唆する。外場（圧力、温度、組成など）がポリアモルフィズムの発現に及ぼす影響を調べ、水や水溶液などの基本的な物性をより深く理解して、乱れた系に関する新しい科学の構築を目指す。

低軟化温度ガラス形成系の更なる探索を進めると共に、低軟化温度化と共に発生する膨張係数の増大と化学的耐久性の低下の改善手法についても研究を進める。また、大幅な省エネルギーを達成可能な革新的ガラス気中溶解法の開発研究を更に進める。

参考文献

1) Yusa et al.: Phys. Rev. B 77 (2008) 064107.
2) Yusa et al.: Phys. Rev. B 78 (2008) 092107.
3) Yusa et al.: Inorg. Chem. 48 (2009) 7537.
4) H. Segawa, S. Ogata, N. Hirosaki, S. Inoue, T. Shimizu, M. Tansho, S. Ohki and K. Deguchi: Opt. Mater. 33 (2010) 170.
5) H. Segawa, H. Yoshimizu, N. Hirosaki and S. Inoue: STAM in press.

情報通信材料研究領域

情報通信材料研究領域の５年

―情報通信機器を高度化する基礎となる材料の開発に貢献―

領域コーディネーター　堀池 靖浩

１．はじめに

1985 年頃、Japan as No.1 と米国から云われた時、エレクトロニクス産業を眺めても確かに実感できた。1M ビット DRAM は世界を席捲し、ラップトップ型パソコンというイノベーションを興した。そして、バブルの崩壊と機を一にするかのように、日本半導体も低落の一途を辿り、今も停滞のままである。しかし、半導体は近隣諸国に主役を譲ったものの、2009 年統計では、エレクトロニクス産業は、全製造業の 13%の製造品出荷額（45 兆円）、と自動車産業と並んで裾野が広く、多くの雇用を支える我が国の基幹産業である。AV 機器、PC などの電子機器や半導体の世界シェアは 20%前後であるのに対し、電子部品・電子部材は世界シェア 40%以上を獲得しており、今も高い競争力を有している。正に、材料は我が国から今後とも世界を牽引すべき我が国が誇る分野である。

NIMS の第一期では、半導体関係の研究として、次世代 LSI に必須の High-k ゲート絶縁膜の最適組成をコンビナトリアル合成により見出し、筑波大学などと共同で理論や評価を行う「High-k net」を組織し、半導体先端テクノロジーズ（Selete）でのデバイス開発に大きく貢献した。一方、無機材質研究所時代に開発された二重ルツボによる化学量論 $LiNbO_3$ は低電圧で分域反転を起こし、波長変換素子に応用され、ZnO や Ga_2O_3 などのワイドバンド半導体・紫外線透過光学結晶材料の研究も世界に先駆けて研究を進めてきた。また、3 次元アトムプローブ（3 DAP）などを駆使したナノ組織解析グループが発足し、ナノ構造の観察と制御を磁性材料研究に特化し、磁気記録やスピントロニクス、高エネルギー積磁石の開発へ展開されていった。

第二期のスタート時には、ユビキタス社会の更なる発展に対し求められる情報通信機器には、デバイスや通信機能の大容量化と高速化、低消費電力化、マンインターフェース高精細ディスプレイなどが要求されていた。NIMS がその要求に応えるには、まず新機能且つ独創的な物質・材料の研究が不可欠と考え、第一期の半導体、光、磁性の 3 材料研究を基にして一つの領域として発足させるに至った。その研究目標は、半導体、光、磁性の各種物質・材料を、(1)結晶構造や電子軌道に由来する物性を洞察し、(2)そのナノ構造体を独創的合成法により創製し、(3)種々の新規な観察・計測によって解析し、(4)ナノサイズで制御することにより新規な機能を発現させた材料を開発し、(5)デバイス化することであった。

２．領域の組織構成

1.　半導体材料センター
 1.1　半導体デバイス材料開発グループ
 1.2　半導体特性評価グループ
 1.3　ワイドバンドギャップ半導体グループ
2.　光材料センター
 2.1　光周波数変換グループ
 2.2　光波動制御グループ
 2.3　光電機能グループ
3.　磁性材料センター
 3.1　磁性材料グループ
 3.2　スピントロニクスグループ
 3.3　ナノ組織解析グループ
4.　情報通信材料研究萌芽ラボ（2009 年に発足）

３．領域の成果

3-1 半導体材料センター

次世代 CMOS を構成する課題の一つは、High-k 絶縁膜と金属ゲートのスタック構造である。代表的な High-k 材料の HfO_2 系を用いると、Si との界面に酸化膜が生じることとフェルミレベルピニング（FLP）が起こることであった。後者の原因は、界面反応で Si と HfO_2 の酸素が結合し、HfO_2 中に酸素空孔(+)が生じ、出た電子は Poly-Si に入り、クーロン引力によりフェルミ順位を固定し、Poly-Si に電圧を印加しても Si/SiO_2 の界面のチャンネルを制御することができなくなることにある。筑波大学などと連携し、FLP は High-k 膜中に発生した酸素空孔に電子が移動することで発生することを解明した（図 1）。そして、High-k 膜中の空孔がゲートの材料の種類による影響を電子線誘起電流法（EBIC）で評価し、High-k 膜中の酸素空孔の量は多結晶 Si、金属シリサイド、窒化物、炭化物金属の順で少ないことが判明した。そこで、仕事関数の

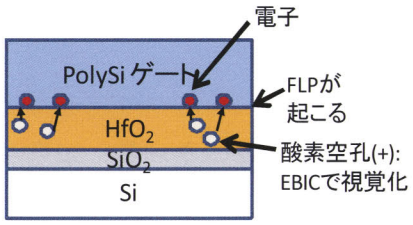


図1 フェルミレベルピニング(FLP)の発生機構

制御ができ、微細加工性の優れた非晶質金属ゲートを開発し、TaC に Y を添加することで非晶質構造を有し、0.8eV のフラットバンド制御が可能で HfO_2 上でも安定な材料を見出した。さらに High-k 材料と Si との界面に酸化膜を生じない直接接合を実現するため、熱力学の観点からこの材料をコンビナトリアル手法で探索し、界面 SiOx を取り込み、Ce の存在により電荷中性を維持するため FLP が無く、しかも界面酸化膜のない CeHfAlOx 系 High-k 材料を開発した。

3-2 光材料センター

紫外から赤外光を自在に生成する光学材料を研究してきた。窒化ホウ素（h-BN）は、高圧合成と金属融剤を用いたフラックス成長の2方法で作成し、電子励起により深紫外（215nm）の光源を開発した。QPM（疑似位相整合素子）では、$LiNbO_3$ 基板の電圧印加分極反転により広範囲な波長変換素子を開発し、特に 640GHz のクロック再生が可能な光導波路が開発された。深紫外線に対して透明な $BaMgF_4$ 強誘電体の大口径単結晶も開発され、分極反転により 277nm の紫外光への変換が達成されている。更に、圧力印加水晶板による QPM で 193nm への波長変換に成功し、ArF レーザ固体化が期待される（図 2）。コロイドフォトニック結晶は応力で色が変わり、歪箇所の可視化ができ、安全・安心に向け大面積化を進めている。そのバンド構造を利用し、蛍光材料と組み合わせたコロイド結晶レーザや液晶の過冷却によりらせん長を連続的に変えたことによるチューナブルレーザのようなオールプラスチックレーザも開発された。

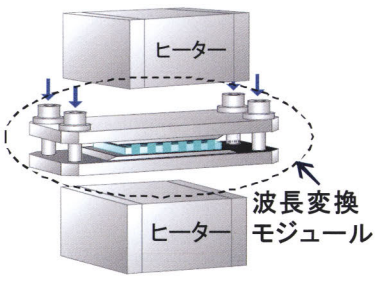


図2 193nm変換素子．水晶板(下)に周期的に凹凸加工した金型(上)を圧着し、加熱後、加圧状態で常温に戻す．Ti-サファイアレーザを左側から右側（又は逆）に照射する

3-3 磁性材料センター

磁気ランダムアクセスメモリ（MRAM）用定電流トンネル磁気抵抗素子の実現をめざし、Co_2Fe（Al,Si）ホイスラー合金強磁性電極を用いた TMR 素子を試作し、400%以上の MR 比を達成した。また、次世代高密度ハードディスクドライブ用再生ヘッド応用を目指し、強磁性ホイスラー合金を用いた面直電流-巨大磁気抵抗（CPP-GMR）素子開発に挑み、新たに探索した $Co_2Fe(Ge,Ga)$（CFGG）ホイスラー合金を強磁性層とした CPP-GMR 素子で、室温 42%、低温 129%の MR 比を達成した（図 3）。また、次世代超高密度磁気記録媒体として、$L1_0$-FePt 合金の 6nm 以下のナノ粒粒子を均一に分散させた媒体で、熱アシスト磁気記録としては最高の 550 Gbit/in² を達成した。また、ハイブリッド自動車用 Dy フリー高保磁力ネオジム磁石の開発に取り組み、$Nd_2Fe_{14}B$ ナノ結晶を Nd リッチ層で囲むことにより、Dy を用いずに 20 kOe の高保磁力を実現した。

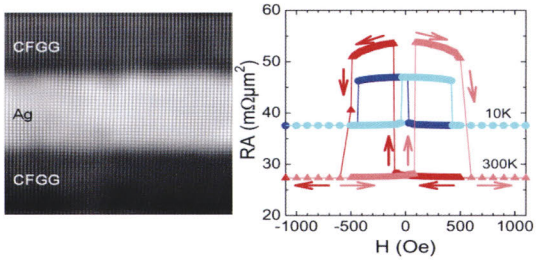


図3 (左)CFGG膜厚12 nmのCPP-GMR素子のHAADF像、(右) CFGG膜厚12 nmのCPP-GMR素子のMR曲線

4．おわりに

本領域は産業界との共同研究や成果の移転を重要視し、第二期でのゲートスタックの成果は Selete を通じて国内の半導体企業に移転された。h-BN 深紫外線光源は双葉電子と共同でハンドヘルド型を開発し、殺菌に使える。また、h-BN はへき開面が超平坦なため、ノーベル賞受賞者も含め、世界中の多くのグラフェン研究者の求めに応じて供給され、その研究を支えている。ワイドバンド半導体の ZnO は三菱瓦斯化学との共同研究で大型単結晶成長に成功した。高保磁力磁石や磁気記録媒体と CPP-GMR も国内外の関係企業との共同研究が進行している。

半導体材料センターの５年

―次世代集積回路を支える材料の開発と産学独連携―

センター長　知京 豊裕

１．センターの目的

現在、電子デバイス開発は大きな変革点にさしかかっている。これまでのSiデバイスは多結晶Siを使ったゲート電極やSiO_2を使ったゲート酸化膜など単純で安定な材料を使い、微細加工で多様な構造を作製することでロジックやメモリーなどの機能を発現してきた。しかし、このような構造による機能発現に限界がでてきた。特にゲート酸化膜厚の減少にともなうゲートとドレイン間のもれ電流の増加は大きな問題となっている。今後、さらなる微細化と高性能化、それに低消費電力化に対して、これまでの材料・手法では対応できない。

半導体材料センターはこのような課題に対して、これまで培ってきたコンビナトリアル材料科学の手法とナノ構造評価技術を使い、次世代半導体材料の開発を目指した。特に、高誘電体材料（High-k材料）、次世代金属ゲート材料を探索し、これらの課題に対して材料の視点から答えを出そうとし、それらの情報を社会に還元しようとした５年間であった。

２．活動概要

半導体材料センターは、それまでに進めていた、コンビナトリアル薄膜合成手法と各種酸化物を使った非晶質系高誘電体材料研究をベースにして、

①より高誘電率をもつ新しいHigh-k材料の開発。

②High-k材料に対応する仕事関数の制御可能なメタルゲート材料開発とその界面制御、計測手段の開発。

③ゲートスタック構造の中のHigh-k材料中の欠陥の評価。

④Si上に多様な材料、特に窒化物材料を成長させた新しい機能発現やゲート酸化膜中に機能性分子を埋め込んでSiエレクトロニクスと分子エレクトロニクスの融合などもお試みた。

こうした成果は多元系材料の析出の予測プログラムや材料データベースとしてNIMSから発信できる体制をつくった。

⑤これらの結果を社会に還元するために、“High-kネット”などを通じた産学独連携や国際連携を進めた。

３．研究成果

3-1 コンビナトリアルスパッタ装置の開発

多様な材料の開発手段としてコンビナトリアルスパッタ装置を開発した。これまでの材料探索はコンビナトリアルパルスレーザ堆積法が主な手段であった。この装置は酸化物などの堆積には有効であるが、金属や窒化物金属などの熱伝導の高い材料を堆積することが困難であった。半導体材料センターの研究では、メタルゲート材料などの開発も目指していることから、新たな成膜手段が求められていた。

半導体分野では多様な成膜手段が取られるがもっとも一般的で広く用いられているのがスパッタ成膜である。これはArなどの希ガスを真空装置内にいれ、電圧をかけることでプラズマを形成し、そこで発生するイオンをターゲット材料に衝突させ、その反跳でてきた分子を基板につけるものである。特にマグネトロンスパッタ銃はターゲット周辺に磁石を置くことでイオンのサイクロトロン運動をつかった効率的な堆積法である。また、制御ソフトもユーザインターフェースを改善し、だれでも使える使用にした。この装置には他のコンビナトリアル成膜装置と同様に移動式マスクがつけられ、連続的に組成を変化させた組成傾斜膜の作製が可能である。図１にこの装置をつかってPt-Wの組

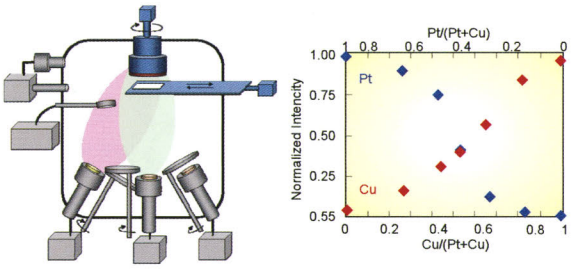


図1 コンビナトリアルスパッタ装置の概略図とPt-Wの組成傾斜膜作製例

成傾斜膜を作製した際の基板上での組成変化を示す。場所によって線形的に組成が変化している様子がわかる。この装置はその後、メタルゲート材料探索だけでなく、ZnO の異なる極性面上のオーミックコンタクト材料探索など、電極材料探索にも利用された[1)]。

3-2 新しいゲート酸化膜の開発と界面制御

集積回路の微細化が Moore の指針にしたがって進むにつれて、従来の SiO_2 をつかったゲート酸化膜に代わる高誘電率酸化物（High-k）ゲート絶縁膜が必要になってきた。この技術の最大の課題はリーク電流を抑制するに十分な高い誘電率をもつゲート酸化膜の開発と電流を On/Off するしきい値電圧の制御である。また、Si との良好な界面をもち、キャリアの移動度の低下を抑制する観点から、High-k/SiO_2 の積層構造が現在の主流である。しかし、強いイオン性の High-k 膜と共有結合性の SiO_2 膜が接触して形成した High-k/SiO_2 のヘテロ界面（異種材料界面）に発生するダイポールが大きな問題となった。これはイオン性酸化物である High-k 材料と SiO_2 のような共通性結合をもつ酸化物が接した場合、界面でまず酸素の移動が起こり、それが界面にダイポールを形成する。さらにこのダイポールは High-k 膜中の酸素空孔の量とも関係することが最近の研究でわかってきた。

このヘテロ界面の酸素がフラットバンド電圧へ及ぼす影響について系統的に調べた結果を図 2 に示す。白金電極の触媒効果を利用して、酸素雰囲気での熱処理で活性な酸素を HfO_2 膜中へ導入し、HfO_2 中の酸素空孔の量を変化させた。その結果、酸化熱処理温度の高温度に従ってフラットバンド電圧が正方向へシフトすることがわかった。これは、ヘテロ界面で酸素の増加に伴って、欠陥の数が変わり、形成される電気二重層（ダイポール）の量が変わったためと考えられる。このような酸化物同士のヘテロ界面の科学的な理解は、ナノワイヤーや FinFET 等の 3 次元構造のヘテロ界面の課題解決に大きく役立つと期待されている。

さらに微細化が進んだゲート幅 10nm 世代の CMOS 集積回路を実現するためには、これまでの High-k/SiO_2 の積層構造でも対応できず、High-k 材料を Si に直接接合させる必要がある。しかし、多くの酸化物と Si の界面では反応が容易に起こり、SiO_2 が形成される。この課題に対して、半導体材料センターでは、熱力学的観点から SiO_2 をその後の熱処理で高誘電体膜中にとりこむような酸化物を探索し、Si と直接接合し、かつ十分な誘電率をもつ High-k 材料の探索をコンビナトリアル手法を用いて行った。酸化物、MOx が SiO_2 と反応して MSiOx を形成するか、MOx と SiO_2 に総相分離するかは、熱力学的に予想できるが、希土類酸化物は一般に MSiOx を形成することが知られている。しかし、その共晶点は材料によって異なり、ある物は 1000℃を超える。集積回路のプロセス温度は 1000℃程度であり、それ以下の温度で MSiOx を形成する酸化物は La_2O_3 など限られる。そのなかで誘電率の高い CeO_2 もその候補の一つである。この CeO_2 と他の酸化物とのコンビナトリアル材料合成を行い、最も有効な組成を探索した。その結果、CeAlSiOx が誘電率 27 と非常に高い誘電率をもち、かつ Si(100)にエピタキシャル成長していることがわかった。また、Pt-W の組成を変えたメタルゲートに対しても仕事関数に依存したフラットバンドシフトが観

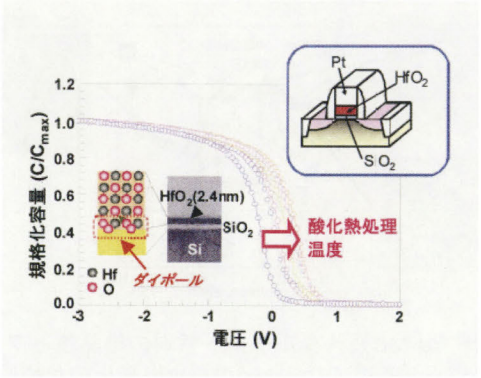


図2 HfO_2/SiO_2の界面ダイポールとしきい値電圧（Vth）．酸化熱処理をして、HfO_2中の酸素空孔を減らすとダイポール量が変わり、Vthが変化する



図3 Si(100)上にエピタキシャル成長したCeAlSiOx High-k材料．界面にSiO_2存在しない

察されたことから、膜中の欠陥や固定電荷も少ない理想的な高誘電体酸化物であることがわかった。さらに、Ce は酸化雰囲気では Ce^{4+}、還元雰囲気では Ce^{3+}の揺動価数をもち、絶えず電荷中性を自己整合的に維持することもわかった。これらのことから、CeAlSiOx は将来のゲート酸化膜に必要な基本的な要件を満たす材料であることがわかった[2)]。

3-3 メタルゲート材料の開発

集積回路ではさらなる高機能、高集積化を推進するために新しいメタルゲート材料が求められている。現行の HfO_2 系高誘電材料へのゲート材料では多結晶 Si ゲートに代わる材料として TiN などの窒化物系材料が検討されている。これらの材料は仕事関数が 4.5 eV 程度でゲート酸化膜を介して Si のバンドギャップ中央付近にフェルミレベルがくる材料である。しかし、これから省電力化が求められる次世代集積回路ではゲートバイアスも 0.5V を切ると予測されており、精密で広範囲な仕事関数制御が求められる。半導体材料センターではコンビナトリアル手法を用いて、仕事関数の低い材料と高い材料の合金による制御や異なる仕事関数の積層によって仕事関数を制御する試みを行った。HfO_2/SiO_2 上に Pt-W 合金の組成変化薄膜を成膜し、その仕事関数変化と熱処理による MOS キャパシタ構造のフラットバンドシフトの変化を系統的に評価した結果を図 4 に示す。Pt 組成の増加とともに仕事関数値が連続的に増加し、Pt 組成では、W 組成から 0.8eV の仕事関数増加が確認され、金属材料の組み合わせにより仕事関数の制御が可能であることを示された。また、5%水素を含む窒素ガスと 5%酸素雰囲気での熱処理においては、可逆的なフラットバンド電圧の変化と組成によるシフト方向の違いから界面における酸素の収支が界面における電位状態に影響し、メタルゲート特性に大きく影響することを示した[3)]。

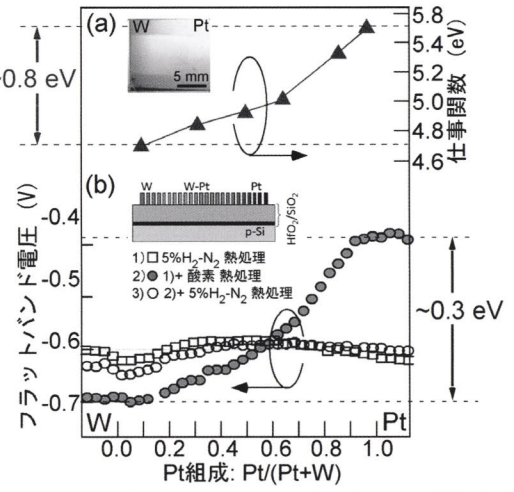


図4 Pt-W二元組成傾斜膜の仕事関数の組成依存性と高誘電体材料にPt-Wをゲート材料として適用した試料のフラットバンドシフトの組成依存性とその熱処理の依存性

集積回路の微細化に伴い、メタルゲート材料の結晶粒径のばらつきが電気特性ばらつきの原因となってきた。半導体材料センターは非晶質金属によるメタルゲート材料を提案し、早稲田大学との共同研究で、Ru-Mo合金の組成比を変える事により結晶性を制御しつつ、広い範囲での仕事関数制御を試みた。ここで用いたのは金属の析出である。金属合金では、熱処理の雰囲気の違いで表面あるいは界面に特定の元素だけで析出する現象が起こる。特に酸化雰囲気では酸化しやすい金属が表面あるいは界面に析出し、それが酸化物として表面を皮膜することが知られている。また、こうした酸化物は仕事関数が高いことも知られており、メタルゲートとHigh-k界面に意図的に酸化物を析出させることで、金属合金の範囲を超えた仕事関数制御が可能になる。半導体材料センターで電気陰性度を使ったモデルによる析出の予測プログラムを開発してきた。その観点から、Ru-Mo系はMoが酸化雰囲気で熱処理すると表面と界面にMo析出し、MoO_3を形成することが予測された。また、Ru-Moは原子半径が大きく異なることから、非晶質あるいは微結晶の粒径をもつことが予測された。このRu-Moを用いて、微細トランジスタを作製し、しきい値電圧の制御性と結晶粒径の特性ばらつきに対する影響を検討した。その結

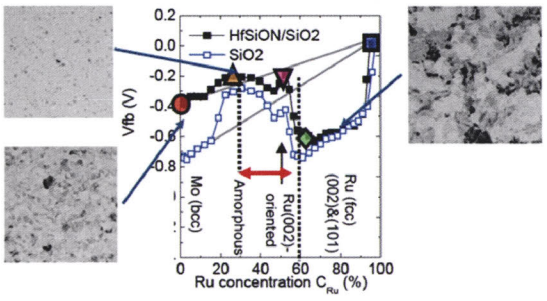


図5 Ru-Mo系メタルゲート材料の結晶性とフラットバンド変化（Vth）Moの析出と酸化のためにVthの広範囲な変化が可能になった. この範囲の結晶性は非晶質に近いこともわかった

果、Ru-Mo系メタルゲートではHigh-kとの界面に形成されるMo酸化物のためにしきい値を0.8eVの範囲にわたって制御可能であり、かつの微結晶（平均粒径～4nm）のために、特性ばらつきが大きな結晶粒のメタルゲートに比べて少ないことがわかった。

3-4 電子線誘起電流法（EBIC）による欠陥の視覚化

High-k 材料はイオン性結晶のために酸素空孔が発生しやすい。また、メタルゲートとの反応により、High-k 膜中に欠陥が導入される可能性もある。さらに、High-k ゲートスタック構造は還元雰囲気や酸化雰囲気での後熱処理もプロセスの中にあり、こうした異なる雰囲気での熱処理は新たな欠陥をHigh-k膜中に発生させる。しかも、High-k ゲートスタック中の欠陥は埋め込まれた構造の中にあり、従来の評価法では観察することができない。したがって、電気特性の変化から現象を説明することしかできなかった。このような埋め込まれた欠陥を評価する方法として、半導体材料センターでは基板にバイアス電圧を印加できる電子線誘起電流法（Electron Beam Induced Current : EBIC）を開発し、埋めこまれた High-k 膜中の欠陥を視覚化することに世界ではじめて成功した。

図 6 に示すように、EBIC では電子線によって、この構造の中に電子とホールのペアをつくり、上のゲート電極と Si 基板側から電子とホールを取り出す。もし、High-k 膜中に欠陥など、電子あるいはホールを捕獲する場所がない場合には、同じ数の電子とホールが試料から取り出せ、ゲート電極と Si 基板から取り出せる電荷には差がない。この場合、EBIC は何も表示しない。しかし、電子あるいはホールを捕獲する欠陥が膜中にあると、取り出せる電子とホールの数に差が生じ、この差が EBIC では白い点として現われる。電子線は集束して試料に当てることができるために、走査型電子顕微鏡のように電子線を試料に沿って移動させることで欠陥の場所を視覚化することができる [4]。この方法によって、High-k 膜中の欠陥がどこにあるかを世界ではじめて視覚化することに成功した。この研究によって High-k 膜の信頼性評価が大きく進展した。

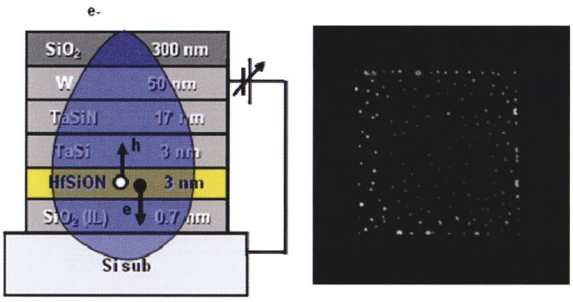


図6 電子線誘起電流法（EBIC）の概念図と視覚化された埋め込まれたHigh-k材料中の欠陥

最近では、欠陥のある場所やリークが生じた場所を薄片化して透過型電子顕微鏡で観察し、現象を詳細に観察することに成功した。その結果、もれ電流が発生した場所には電子を捕獲する欠陥があること、もれ電流が流れるとその箇所がジュール熱で加熱され、High-k/SiO_2 界面で反応を起こし、SiO_2 がわずかに厚くなることなど、これまでわからなかったことが明らかになった。また、上部電極の材料を多結晶 Si,金属シリサイド、金属窒化物に変えて観察したところ、ゲート電極材料によって High-k 膜中に発生する欠陥の量に差があることもわかった（図7）。これらの結果も、世界初の成果として NIMS から発信され、半導体デバイスやその信頼性に関する著名な学会で招待講演につながった。EBIC 観察の基板バイスなど関連するパラメーターを様々に変化させることで、欠陥の分布や故障位置の決定だけでなく、欠陥のエネルギー準位や深さ依存性もわかる。この手法は新規素子の動作特性や信頼性試験などへ応用も可能で

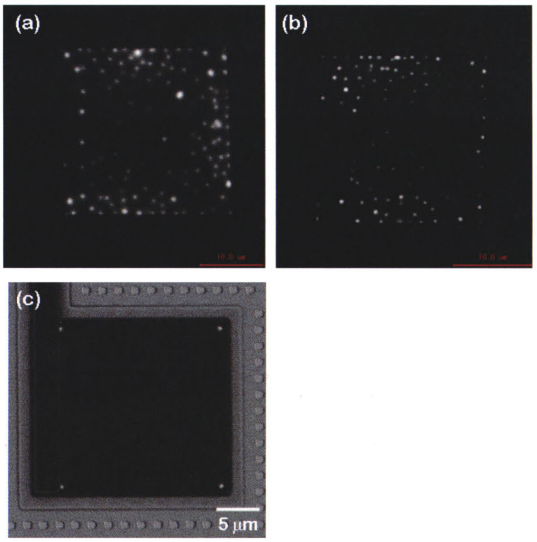


図7 EBICで観察したメタルゲート材料を多結晶Si(a)、TaSiN(b)、TiN(c)としたときのHigh-k膜中の欠陥の発生の違い．TiNがもっとも欠陥の発生が少ないことがわかる

ある。この EBIC にいろんな計測手法を融合させ、欠陥を多面的に評価する方法にも挑戦している。将来はこの方法を用いて、新しい半導体材料をつかった新機能素子の開発にも応用が可能である。

3-5 多様なメモリデバイス開発

半導体材料センターでは、High-k ゲートスタック材料開発のほかに、将来のポストスケーリング世代におけるデバイス開発にも挑戦してきた。原子スイッチは NIMS の Terabe らによって提唱された画期的な省電力ロジックデバイスである。この原子スイッチを現在の集積回路プロセスに持ち込むために、現行プロセスと親和性の高い材料での実現を目指し、その材料を探索した。候補となる材料としてはこれまで DRAM 用の材料として実績がある Ta_2O_5 や Nb_2O_5、そして High-k 材料の HfO_2 などの遷移金属酸化物を原子スイッチ構成のために Cu が拡散できる母相として選択した。コンビナトリアル手法を使って HfO_2 に Ta_2O_5 および Nb_2O_5 との組成傾斜薄膜を作製し、スイッチング動作を評価した。その結果、基板温度 300℃、酸素分圧 $1x10^{-4}$ Torr、膜厚 50 nm にて HfO_2 の単膜領域のみ明瞭なスイッチング動作が確認できた（図 8）。HfO_2 薄膜は多結晶であり、表面粗さ（RMS）はおよそ 0.5 nm であり、表面平坦性にも優れている。

また、特徴として他の抵抗性スイッチデバイス（Resistivity RAM:ReRAM）と比較して最初のデバイス形成過程（Forming）がないこともわかった。

この構造を用いて、メモリ動作の実証をおこなった。書き込み電圧は＋4.25V、消去電圧は

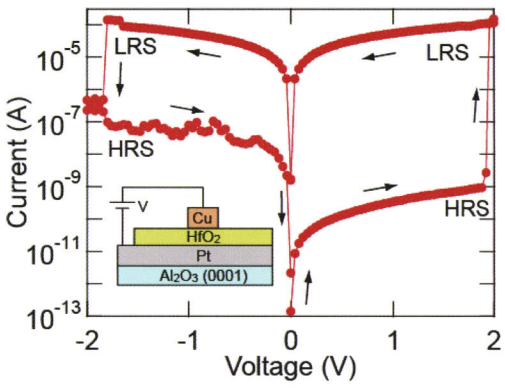


図8 Cu/HfO_2/Pt構造で観察されたCuの拡散による原子スイッチング

−2.25V としたときに 1000 回を超える明確なメモリ動作を確認した[5]。

単一電子メモリは、電子がひとつずつ量子ドットにはいって電気抵抗が階段状に変化するクーロンブロッケード効果を利用することによって、電荷蓄積量を電子の個数レベルで制御することができる。そのため、低消費電力、多値動作を兼ね備えた次世代メモリとして期待されている。しかし、このデバイスは未だ実現されていない。その大きな要因として、量子ドットのサイズをナノメートルスケールで均一に制御することが非常に困難なことがある。クーロンブロッケード効果のような量子力学的現象を室温において発現させるためには、量子ドットのサイズを数ナノメートルまで微細にし、且つ均一に形成する必要がある。

当センターでは、“分子”が均一な大きさをもつ理想的な量ドットであることを利用し、そこに電子を蓄積してメモリとして用いることにより、この問題を克服しようとしている。

ここでは、単一電子メモリの基本構造である金属-絶縁体-シリコン半導体構造中で、優れた絶縁特性を示す酸化アルミニウムを原子層成膜法で低温形成することによって、分子を壊すことなく、絶縁膜中に埋め込むことに成功した（図 9）。その結果、260K と室温近傍においてクーロンステアケースを観測する極めて画期的な成果が得られた。この成果は、室温で動作する単一電子分子メモリの実現への第一歩となった。

そのほかに、BN を Si 上に堆積させ、熱処理をすることで、BNSi/Si によるヘテロ構造を作製し、それが太陽電池として機能することも見いだした。これはワイドギャップ BN を入射面におくことで効率的に光を界面に導き、光変換効率に貢献できる構造の実現につながった。

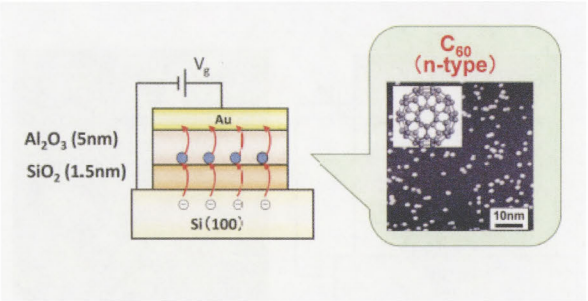


図9 Au/Al_2O_3/C60/SiO_2/Si(100)で構成された単一電子メモリ構造. C60は均一なサイズでゲート絶縁膜中に分散している

3-6 半導体材料センターの産学独連携

産業界との連携を加速するために、半導体材料センターは半導体製造企業によるコンソーシアムである半導体先端テクノロジーズ社（Selete）と大学、独立行政法人で構成するバーチャルな研究組織“High-k net”に当初から参加し、High-k/メタル・ゲートに関する物理・化学的なメカニズムの解明を目指した活動を進めてきた。Selete では、High-k/メタルゲートの実用化に向けた技術成果をメンバー企業に移管する際、科学的な裏付け情報を一緒に提供することが必要であり、この役割が“High-k net”に期待されていた。“High-k net”のメンバーは、互いに専門分野の異なる複数の研究者で構成され、Selete が提示する技術課題に対して、各研究者がそれぞれの切り口で解析や材料探索を行った。特に半導体材料センターには材料の組成や不純物濃度を系統的に変化させたときの特性の変化や、EBIC を使ったゲートスタック中の欠陥の評価などが期待され、これらの研究を通じて、Selete の研究開発へ貢献を行った。また、定期的に進捗報告会で情報を交換しながら、共著の論文を出すなどの取り組みも行った。こうした活動で半導体材料センターは 300mm 最先端プロセスを使った試料を提供してもらい、再現性のある実験をおこなうこともできた。こうした活動は産業界のニーズを吸収でき、半導体材料センターの研究者にとっても重要な意見交換の場となった。

4．今後の研究動向：ポストスケール世代の集積回路は 3 次元化と材料が重要

シリコン半導体技術は半導体ロードマップ（ITRS2009）でも示されているように微細化によるスケーリングにおける課題が提示されて、世界でそれを共有している。それによれば、hp22nm 技術世代までは Moore のスケーリング則に従い、平面的にデバイスを作製することが可能であるとされ、それ以降はマルチゲート構造などを使った立体的な構造や多機能化した電子デバイスなど 3 次元化へ移行すると考えられている。その中で、IBM を中心とした複数の会社による連合体は、ニューヨーク州立大学アルバニーに集結して、High-k 膜の高品質化と信頼性の観点から従来プロセスを踏襲した、ゲートファストプロセスでメタル/High-k ゲートスタックを作製する技術を開発しつつある。この方法は微細化に有利である一方で、不純物の拡散を抑制する必要があり、安定したメタル/High-k 界面の作製が必須となる。また、微細化に対して High-k のメリットを生かす High-k 膜の Si への直接接合技術やその材料に適合したメタルゲートの開発も必須である。

欧州は半導体デバイスに新たに加える More-Than-Moore へ方向を打ち出し、多機能化電子デバイスの開発へ重点を置いている。欧州の各国では、産学官で構成されたナノテク、ナノエレのクラスターを構築し、これらのクラスターが連携することで幅広い分野に柔軟に対応する“クラスターのクラスタリング”が進行している。共通しているのは、Si 半導体は、「構造から材料へ」の転換を進めていくと考えられる点である。ここでは、構造を単純化し、材料で機能を実現する方向を模索することになる。その一例がロジックデバイスとしての原子スイッチ、メモリー素子としての ReRAM などである。材料の開発のニーズはますます高まる。コンビナトリアル手法による効率的な材料開発が求められている。

参考文献

1) T. Nagata, J. Volk, M. Haemori, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, R. Hayakawa, M. Yoshitake, S. Ueda, K. Kobayashi, T. Chikyow: Journal of Applied Physics, **107** (2010) 103714.
2) D. Kukuruznyak, H. Reichert, K. P. T. Chikyow: ADVANCED MAT. **20** (2008) 3827.
3) K. Ohmori, P. Ahmet, M. Yoshitake, T. Chikyow, K. Shiraishi, K. Yamabe, H. Watanabe, Y. Akasaka, Y. Nara, KS Chang, M. L. Green and , K. Yamada: J. Appl. Phys., **101** (2007) 84118.
4) J. Chen, T. Sekiguchi, N. Fukata., M. Takase., T. Chikyow, K. Yamada, R. Hasunuma., Y. Akasaka., S. Inumiya., Y. Nara and K. Yamada: Appl. Phys. Lett., **89** (2006) 222104.
5) M. Haemori, T. Nagata and T. Chikyow: APEX **2** (2009) 61401.

光材料センターの５年

―Beyond Goethe，もっと、もっと、もぉ～っと光を！―

センター長　大橋 直樹

１．センターの目的

光材料センターでは、この５年間、NIMSの第二期中期計画の中の重点研究課題である「オプトロセラミックスのナノプロセス技術によるインテリジェント光源開発」という課題を中心に、研究・開発が進められてきた。これの課題以外にも、国からの資金による研究課題、あるいは、企業や大学などの他の機関との共同研究やそれらから依頼された研究課題にもあわせて取り組んできた。

「オプトロセラミックスのナノプロセス技術によるインテリジェント光源開発」といわれても、全く何だか分からないかも知れない。そこで、我々の研究を平たく言うと、「どれだけ強い光を作れるか、どれだけ様々な色（波長）の光を作れるか、そして、どれだけ自由に光線を操れるか」という課題に対して、「それを実現するために必要な物質、素材、あるいは、構造体をいかにして巧みに作り出すか」、という答えを出すことが我々に課せられたミッションである。

２．活動概要

副題に、「Beyond Goethe」と記した。半導体の世界では、Beyond CMOSという言葉を耳にするが、これは、CMOSと言われる半導体素子の基本構造をつかった素子では実現できないような高性能をCMOS以外の新しい技術を開発して実現しよう、という動きである。さて、では、なぜ、「Beyond Goethe」かである。Goethe（ゲーテ）は、文芸家として知られ、「若きウェルテルの悩み」などの作品で知られる。しかし、そのゲーテは、「色彩論」を執筆した色（光）の研究者としても知られている[1)]。そのGoetheが、最後に言った言葉が「もっと光を」だといわれている。Goetheの求めた「光」は、まさしく我々に課せられた課題である。では、Goetheの悩みを解決すべく、「光」をもっと作りましょう、ということである。ゲーテが思考した「光」は、色彩学の名の通り、あくまで目に見える光を対象としている。我々も、「光」と言ったときに、暗黙の内に、目に見える光「可視光」を考えがちである。しかし、実際には、プリズムを使って作った虹色の帯において、紫の先には紫外線があり、赤の先には赤外線があるのは、ご承知の通りである。

すなわち、我々のセンターでは、Goetheが求めた「もっと光を」は、「もっと可視光を！」、だったに違いないと考えた。一方で、Goetheの望みを叶えるべく、もっともっと強い可視光、もっともっと鮮やかな可視光を得るための物質・材料科学を発展させると共に、他方で、Goetheが対象として捉えていなかった、すなわち、Goetheのさらなる先を求め、紫外線などの「人間」に見えない光まで含めた、「もっと、もっと、もぉっと光を」という研究を展開してきた。

その研究は、大きく分けて、3つの取り組みからなる。ひとつは、実際に光を発生する結晶を作る研究である。光る結晶というのは、結晶に、光を照射したり、あるいは、電子を入れたりしてエネルギーを与え、そのエネルギーが光のエネルギーとして放射されることである。特に、まさしく、Beyond Goetheということで、紫外線を発生する結晶の研究を中心に進めた。後で述べるとおり、この研究からは、特に波長の短い紫外線を発生する装置の開発が実現し、殺菌などに威力を発揮する紫外線の応用に大きな進展をもたらした。また、そうした結晶の中の不完全性についての研究も進められ、高効率の発光をもたらすためにはそのような材料が求められるか、また、それを実現するにはどうすべきか、という示唆が得られている。

他の2つの取り組みは、結晶、あるいは、粒子などからなる構造に対して光を入射した光を、反射させたり、あるいは、光の波長を変化させたりして光を操るための材料や構造の開発である。ここの取り組みは、2つの部分から構成された。ひとつは、結晶を成長させ、その結晶を加工することで光の波長を変換する性質を持った構造を作ったり、あるいは、添加物を加えた結晶を使って、結晶中を通過する光線の進み方を制御しようとしたりする研究である。もうひ

とつは、光の伝搬や反射を制御するための構造を形成して、光線を操ろうとするものである。これらの取り組みによって、例えば、青色の光を照射すると、波長が半分になった紫外線が出てくる波長変換素子と呼ばれる結晶や、非常に小さく、かつ、大きさの揃った粒子を整列させた粒子の集合体を形成することで、粒子の並び方によって決まる特定の波長の光のみを高効率に反射する反射板のような材料など、興味深い材料が得られている。

また、我々の活動は、実際の研究のみにとどまらず、海外の研究機関との交流や、学会の開催など、研究開発に関するあらゆる事柄に及んでいる。例えば、2010 年には、国際会議、International Conference on Science and Technology of Advanced Ceramics を主催し、世界各国からの研究者が一同に介して、最新の研究成果についての議論を行う場を提供した。また、フランスのボルドー大学や日本の九州大学をはじめ、世界各国の大学から学生さん達が我々の研究室に滞在して研究を行う、連携大学院の活動も活発に行った。図 1 は、フランスの共同研究者等との打ち合わせの際のスナップ写真である。

3．研究成果

3-1 光波長変換素子の開発

可視光の波長は、380nmの青（紫）から、680nmの赤までの範囲である。これに対して、我々が目指したのは、波長が 380nmよりも遥かに短い、紫外線を発生するレーザーの基礎となる材料の開発である。紫外線の用途のひとつとして、半導体の微細加工に用いられる紫外線光源がある。最新の半導体製造工程の中で、ウエファーに回路図を転写するためのリソグラフィーと呼ばれる技術で利用される紫外線の波長は、KrF エキシマレーザーの 248nm や ArF エキシマレーザーの波長 193nm である。一般に、写真の解像度は、波長が短ければ短いほど高い解像度が得られるため、集積度の高い半導体チップを製造するためには、こうした波長の短い紫外線を使った露光（リソグラフィー）が必須となる。一方、エキシマレーザーはレーザーの一種であるが、蛍光灯の様な放電管であり、ガスの入れ替えなどの保守作業が必要なレーザーである。これを、光る結晶を光源とした固体レーザーに置きかえることは、装置の小型化、保守作業の低減などの様々な利得をもたらす。そこで、我々は、緑色や青色のレーザーを光源として、その波長を半分にすることが出来る波長変換素子を作ることで、波長 200nm 付近の紫外線を得ることを目指した[2]。

この目的を達成する方法は、その紫外光を直接発光するレーザーを得ること、そして、既にあるレーザーの光の波長を変換して紫外光を得ることである。図 2 に、波長変換の実際の様子を示した。ここでは、桃色の矢印で示すところに目に見えない赤外線レーザー光が入射されており、これが、緑色のレーザー光に変換されている。これは、疑似位相整合と言われる技術を用いた波長変換素子によって実現している[3]。疑似位相整合素子とは、図 3 に示すように、特定の周期でその分極ドメインを交互に反転させ



図1 仏国共同研究者との共同研究や大学院生の日本滞在に関する打ち合わせ（仏・マリーキュリー大学構内にて、筆者は右端）

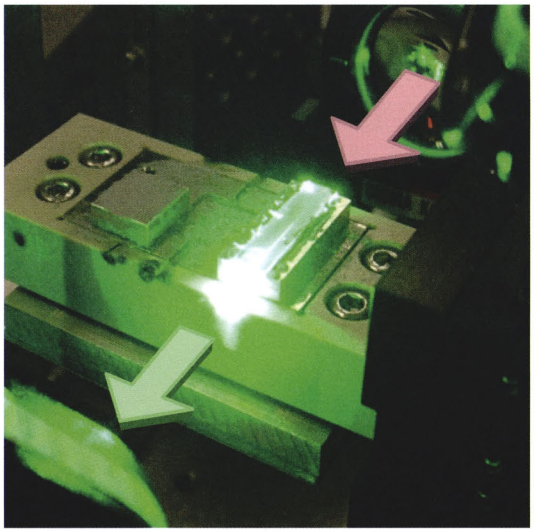


図2 赤外線レーザーから波長変換によって緑色のレーザー光を発信している様子

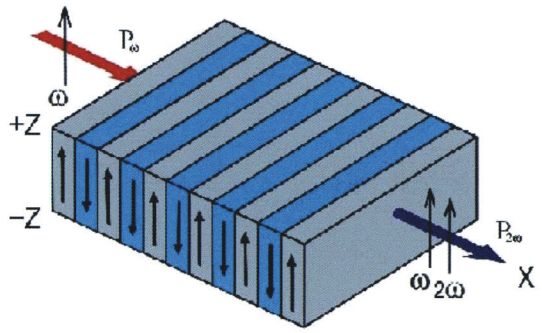


図3 疑似位相整合素子の概念図

た強誘電体結晶であり、その交互に反転する電場の中を通った光の波長を、その反転周期に対応した波長に変換する素子である。

ここで、疑似位相整合素子を使って紫外線を発振させようとした場合、ひとつの問題が生じる。すなわち、得ようとする短い波長の紫外線に対して透明な波長変換素子を作る必要がある、ということである。もし、波長 400nm の光を波長変換して波長 200nm 付近の紫外線を得ようとした場合、波長変換素子は 200nm の紫外線に対して透明でなければならない。図 2 に示したニオブ酸リチウム結晶の疑似位相整合素子では、200nm の紫外線を透過することは出来ないため、短波長の紫外線を吸収しない結晶を利用する必要がある。

そこで、我々は、2 つの答えを出した。ひとつは、紫外線に透明な結晶である水晶に、図 3 のような構造を作り込むことである [4]。水晶は、圧電体結晶であり、その圧電分極を交互に反転させた構造を得ることで、短波長の紫外線を発振する疑似位相整合素子を実現した [5]。もう一つの方法は、短波長の紫外線を透過する新しいフッ化物強誘電体結晶の開発である [6]。そうして得られたのが、図 4 に示すフッ化物強誘電体結晶のフッ化バリウムマグネシウム [7]である。このようにして開発された短波長紫外光を発振する疑似位相整合素子については、さらなる高性能化を目指した研究が、現在も NIMS において進められている。

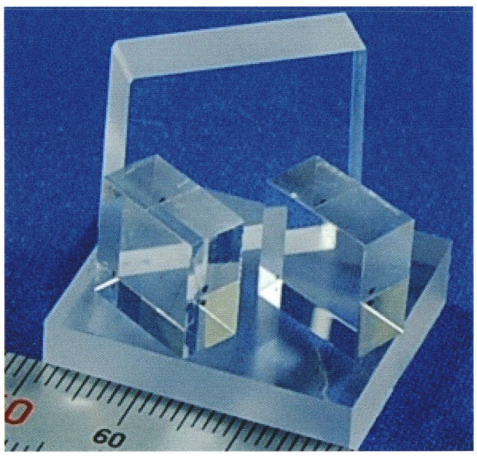


図4 フッ化バリウムマグネシウム単結晶

3-2 紫外発光材料の開発

これまでに述べた疑似位相整合素子は、元となるレーザー光を半分の波長に変換して紫外光を得る素子であるのに対し、我々は、直接紫外光を発光する紫外線光源についても検討を進めた。固体から光が発せられるためには、所望の光の波長に対応したエネルギー差を持つ 2 つの電子状態が存在し、そのうちの高エネルギー状態（励起状態）から低エネルギー状態（基底状態）に電子が戻るときに、余ったエネルギーを光のエネルギーとして放出させる必要がある。特に、短波長の紫外線を発光させるには、その 2 つの電子状態に大きなエネルギー差が無ければならない。近年、よく耳にするワイドバンドギャップ半導体は、広いバンドギャップを持つために、バンドギャップを越えて励起された電子が基底状態に戻る際に、その広いバンドギャップに対応した短い波長の光を発する、という特徴を持つため、短波長の光源用材料として着目されている。

そうした中、我々は、究極のワイドバンドギャップと呼べるほど広いバンドギャップを持つ、窒化ホウ素という結晶に注目して、深紫外域で発光する発光材料の開発を進めた [8]。実際に、窒化ホウ素は、220nm 付近の波長の光を発することが知られている。

まず、窒化ホウ素を高い効率で発光させるためには、高品質の窒化ホウ素を得る必要がある。そのためには、ひとつの方法として、5 万気圧、というような高い圧力をかけた中で合成する方法がある。しかし、この高い圧力の発生には大がかりな装置が必要である。これに対して、まず、大気圧下で高品質な結晶を合成するための手段を開発した。それは、あたかも、水溶液から食塩を結晶化させて析出させるのと同じように、窒化ホウ素の原料となる元素を溶融した金属に溶かし込み、そこから、窒化ホウ素を析出させるという方法である [9]。この方法で得られた鱗片状結晶の写真とその発光スペクトルを図

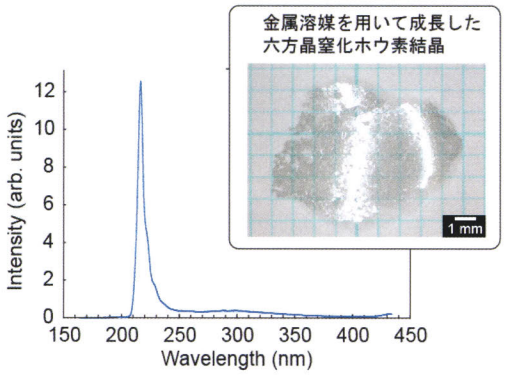


図5 金属溶媒から析出させた窒化ホウ素の薄片結晶の写真と、その発光スペクトル

5 に示す。発光スペクトルに見られるように、波長 220nm 付近に鋭いピークが見られており、波長の紫外線が得られていることが分かる。

さて、この窒化ホウ素は、絶縁体であり、LED の様にして電流を流して発光することは、少なくとも現時点では不可能である。そのため、図 5 のスペクトルは、結晶に加速した電子を照射してそのエネルギーを使って発光させたものである。電子を照射して光らせる装置に、最近は少なくなったブラウン管がある。本プロジェクトでは、企業との共同で、窒化ホウ素蛍光体に電子線を照射して短波長紫外光を得るための装置を試作した[10]。発光装置の概略は図 6 に示すとおりである。この装置を使うことで得られる短波長の紫外線は、病気の原因となる細菌などを死滅させる働きを持っており、実際に、この紫外線発生装置によって細菌を除去できることが分かっている[11]。

また、ワイドバンドギャップ半導体を有効に利用するためには、素子を作るためのウエファーが必要である。そこで、我々は、青色 LED で知られる窒化ガリウムと非常によく似た特性や構造を持つことで知られる ZnO について、そのバンドギャップの大きさを制御したウエファーの開発にも取り組んだ。シリコンウエファーは、溶融したシリコンからシリコン結晶を析出させて成長される。ところが、特に、温度を上げると溶融する前に蒸発してしまう酸化亜鉛は、酸化亜鉛自身を溶融して結晶を成長するという方法をとることが出来ない。そのため、我々は、フラックス法と呼ばれる方法で酸化亜鉛のウエファーの作成に取り組んだ。その結果、2 インチという直径で、かつ、マグネシウムを添加することによって、バンドギャップの大きさを制御したウエファーの製造方法の開発に成功した[12,13]。

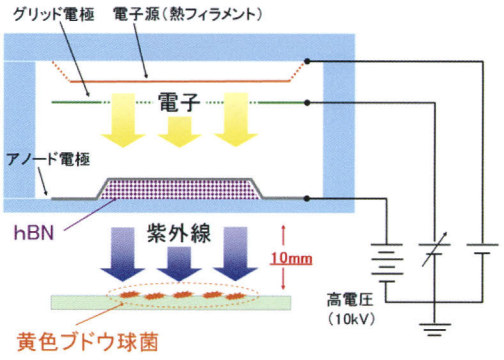


図6 窒化ホウ素(hBN)を発光体として用いた紫外線照射装置

こうしたワイドバンドギャップ材料の開発は、2011 年度からの 5 年間、さらに進歩させるための研究が継続されることになっている。

3-3 コロイド結晶の製造と応用

もう一つ、我々の取り組みで重要な位置を占めるのが、冒頭に示したとおり、光線を操るための材料であるフォトニック構造である。フォトニック構造の原理は、ご存知のない方には、ややわかりにくいかも知れないが、基本は波の干渉と回折の現象である。ガラスや水面に出来た油膜が光を反射するとき、虹色に見えたり、あるいは、特定の赤や青などの色に見えたりするのは、光の干渉によるものであり、波としての光の性質を使って、特定の波長の光だけを選択的に反射する構造を作ることが可能である。フォトニック構造の作り方としては、屈折率の異なる結晶の薄膜を何層も周期的に積み重ねる方法や、半導体の微細加工技術を使って、ウエファーの上に、微細な穴を周期的に掘る方法など様々な方法がある。

光材料センターでは、微少な球を整列して積み重ねることで、フォトニック構造を形成している。パチンコ玉を並べると、自然に結晶の様な構造になることはご存知だろう。それと同じように、コロイドと呼ばれる非常に小さなプラスチックやセラミックスのたまを周期的に並べてゆくのがコロイド結晶である。宝石の opal は、正にこのフォトニック構造によって宝石としての色合いを出しており、図 7 は、コロイド結晶をシート状に固化したサンプルの写真であり、オパールの様なもの[14]、という例えがまさしくそれであることが一目見て分かるサンプルである。

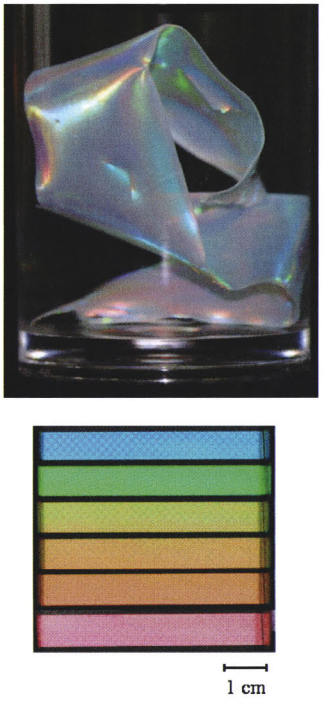
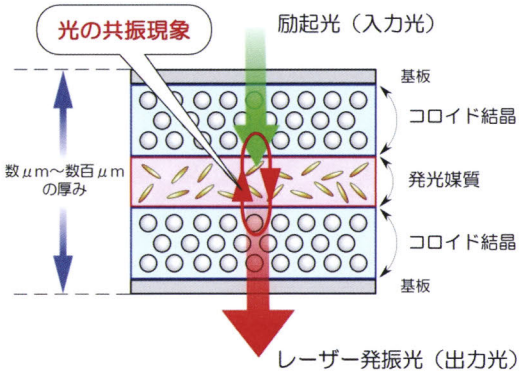


図7 宝石のような色合いを見せるシート状に固化したコロイド結晶(上)と、特定の波長の光のみを反射する典型的なコロイド結晶(下)

こうしたフォトニック構造は、レーザーを作る際に利用される。レーザーとは、光をキャビティーと呼ばれる空間に閉じこめ、その中で、光が行き来する間に、光の位相がそろい、レーザー光が得られる。その光を行き来させるためには、鏡が必要であり、特定の波長の光を狙って反射させることの出来るフォトニック構造は、レーザーを作る上で、重要なものである。そのフォトニック構造と液晶技術を組み合わせることで、我々は、新しいレーザーを開発した[15]。レーザーと言えば、先に述べたエキシマレーザーの様にチューブに閉じこめた気体の放電現象や、発光する結晶を使ったものを想像するのが一般的である。しかし、我々が開発したのは、全てがプラスチックで出来ており、フニャフニャと折り曲げることも可能であり、また、ハサミが有れば、切断できることが出来るような、「軟らかい」レーザーである。(図 8)

他にも、コロイド配列を使ったフォトニック構造には、興味深い性質があり、例えば、ゴムの中にコロイド結晶を作り込むことで、図 9 のように、伸ばしたり、縮めたりすると、色が変わるゴムなども作ることが可能であり、変形を色で検知する「歪み検出器」等に応用できると考えられている。



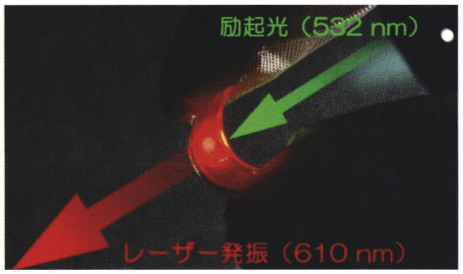


図8 プラスチックで出来た「軟らかい」レーザー素子の概念図(上)とサンプルのレーザー発振の様子(下)

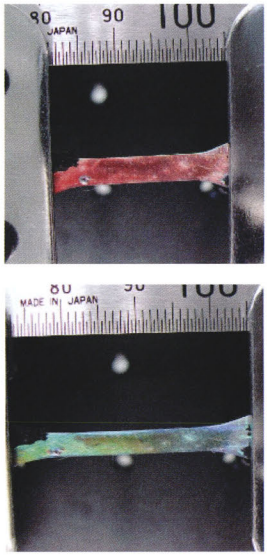


図 9 伸縮すると色が変わるゴム

このように、フォトニック結晶、特に、コロイド粒子配列を用いたフォトニック結晶には、まだまだ新しい機能が期待されている。

4．今後の研究動向

我々の進めてきた研究の中から、既にいくつかの新しい芽が出始めている。例えば、ワイヤ

レス通信の高品質化やワイヤレス端末の意匠性向上を目指して開発が進められている透明高周波素子[16]がその一つである。光材料センターで検討されてきた、透明導電体の新たな応用先として、期待のもたれるものである。また、上述のプラスチックレーザーについては、現在、その発振波長の選択性の向上などを目指した開発がさらに進められている。

原子力、火力、究極の選択を迫られる可能性がある日本の状況にあって、その電力の源が何であれ、高効率の照明、高効率な家電製品、高効率な輸送機器など、エネルギーを消費する側の効率化が必要であることは言うまでもないことであり、今後も、人々の生活の中の安心や安全、そして、エネルギーや地下資源の消費をおさえ、効率的で持続性ある社会を拓くために材料科学が果たす役割は大きいと考えられる。

さて、光材料センターは、その5年間の研究期間を終えた。私がGoetheのトリビアをこね回すのも、これが最後の機会となる。光材料センターの構成員達は、新たなプロジェクトの遂行に向けて、それぞれの新しい組織での職務に就いた。光材料センター、センサ材料センターの一部は、光・電子機能ユニットに参集し、より環境負荷の低いエレクトロニクスや光素子を目指す。また、コロイド結晶を扱ってきた研究員達は、量子ドットなどのフォトニクス構造の研究開発を推進する先端フォトニクス材料ユニットで新たなプロジェクトをスタートする。

さて、この原稿を結ぶに辺り、この紙面では紹介しきれない多くの研究成果をあげてきた、光材料センターの構成員各位に、改めて敬意を表し、また、共同研究先、あるいは、資金提供元などの協力機関に対して、深くお礼申し上げたい。また、最後まで、本稿に目を通して下さった読者諸氏にあっては、是非、NIMSにさらなる、叱咤激励の言葉をお送りいただけるようにお願いして、本稿を締めることとしたい。

参考文献

1) ウィキペディア「色彩論」, http://ja.wikipedia.org/wiki/%E8%89%B2%E5%BD%A9%E8%AB%96
2) 島村清史, VilloraGarcia, 竹川俊二, 北村健二: 機能材料 **25** (2005) 13.
3) 栗村直, 北村健二: レーザー研究 **32** (2004) 181.
4) 原田昌樹, 栗村直, 山田毅, 足立宗之: 光学 **36** (2007) 253.
5) NIMSプレスリリース [水晶波長変換デバイスで波長193nm真空紫外光] http://www.nims.go.jp/news/press/2010/09/p201009130.html
6) 島村清史, VÍLLORA G. Encarnación, SENGUTTUVAN Nachimuthu, 青嶌真裕, 住谷圭二: レーザ加工学会誌 **15** (2008) 191.
7) NIMS プレスリリース [フッ化物強誘電体単結晶を用いてSHGの発光] http://www.nims.go.jp/news/press/2007/11/p200711290.html
8) 渡辺賢司, 谷口尚, 黒田隆, 神田久生: 工学 **35** (2006) 268.
9) Y. Kubota, K. Watanabe, O. Tsuda and T. Taniguchi: "Deep Ultraviolet Light-Emitting Hexagonal Boron Nitride Synthesized at Atmospheric Pressure" Science **317** (2007) 932-934.
10) NIMS プレスリリース[六方晶窒化ホウ素を用いた遠紫外線面発光素子の試作] http://www.nims.go.jp/news/press/2009/09/p200909210.html
11) NIMS プレスリリース [六方晶窒化ホウ素を用いた遠紫外線で殺菌効果] http://www.nims.go.jp/news/press/2010/p201010270.html
12) 大橋直樹, 小林純, 関和秀幸: 工業材料 **56** [10] (2008) 61-64.
13) NIMS プレスリリース [デバイス開発用大面積高性能酸化亜鉛ウェハー] http://www.nims.go.jp/news/press/2007/08/p200708280.html
14) 不動寺浩, 古海誓一, 澤田勉: 未来材料 **10** (2010) 8-15.
15) 古海誓一: 高分子 **59** (2010) 338.
16) NIMS プレスリリース [透明な高周波デバイス ～見えないアンテナへの道～] http://www.nims.go.jp/news/press/2010/p201010280.html

磁性材料センターの５年

―磁石・磁気記録・スピントロニクス材料―

センター長　宝野 和博

１．センターの目的

高度情報化社会ではデータストレージの高密度化への要求が高まっており、ハードディスクドライブ（HDD）で 1 Tbit/in^2 を超える超高密度記録密度を実現することが課題となっている。そのためには新たな高密度磁気記録媒体と記録再生ヘッドが必要である。また低消費電力型不揮発性メモリーとして注目されている磁気ランダムアクセスメモリ（MRAM）の開発のために低電流でのスピン注入書き込み技術と、熱安定性に優れた低抵抗トンネル磁気抵抗素子が必要である。一方、低炭素社会への取り組みとして、自動車のハイブリッド化・電気化のための新たな磁石材料の開発が急務となって来ている。このように磁性材料は現代社会にとって重要な基幹材料であり、その高性能化、さらにはスピントロニクス応用のための新しい磁性材料・デバイスの開発が強く望まれている。

このような背景から第二期中期計画で発足した磁性材料センターでは高度情報化・低炭素社会に必要な磁性材料・スピントロニクス材料を試作し、そのナノ構造の解析、構造と磁気特性の因果関係の確立を行うことにより、社会的ニーズの高い磁性材料の開発とそのために必要な基礎研究を推進することを目的とした。具体的には（1）次世代高密度**磁気記録媒体**用磁性薄膜、（2）次世代再生ヘッドや MRAM 応用を目指した**磁気抵抗素子**、（3）高保磁力を持つ**永久磁石材料**の開発を目指した。それを実現するために、3 次元アトムプローブ（3DAP）、高機能電子顕微鏡法（TEM）などを駆使して、センターで試作された磁性材料や磁性・スピントロニクス素子のナノ構造を原子レベルまで遡って解析し、ナノ構造と磁気・伝導特性の因果関係を解明した。これらの基礎研究から得られた知見に基づき、現代社会で必要とされている新たな磁性・スピントロニクス材料ならびにスピントロニクス素子を開発を目指した。

２．組織と運営

本研究は永久磁石、超高密度磁気記録媒体、スピントロニクス材料開発を目指した**磁性材料グループ**（宝野和博、古林孝夫、高橋有紀子）とスピントロニクス素子開発を目指した**スピントロニクスグループ**（猪俣浩一郎、三谷誠司(2008 から)、介川裕章(2007 から)、葛西伸哉(2009 から)、林将光(2010 から)）、これらの磁性材料と素子のナノ解析を行い磁気特性とナノ構造との因果関係を解明する**ナノ組織解析グループ**（大久保忠勝）の 3 グループにおける高度な専門性と基盤技術を共用しながら推進した。センター内の定年制職員は発足時、わずか５名であったが、筑波大学連係大学院学生やポスドクなど活力ある若い力と専任職員の高い専門性を協奏させつつ成果を挙げることを目指した。全メンバーの半数以上が外国籍であり、センターセミナー、グループミーティングはすべて英語を標準語として行ってきた。また、的確なニーズ掌握のため企業との共同研究を重視した。トヨタ自動車をはじめ多くの企業と共同研究を実施、NEDO プロジェクトへの参画、文部科学省元素戦略プロジェクト、CREST などの戦略的研究課題、大学研究者との学術的な共同研究の推進を進めた。これらの外部資金で磁性材料研究のための設備の整備を行うとともに、大学からの積極的な人材登用により NIMS で実績のなかったスピントロニクス研究のインフラ整備を行い、プロジェクト終了時に磁性・スピントロニクス両材料分野において下記のようなトップレベルの成果を得ることができた。

３．主な成果

3-1 FePt 系熱アシスト磁気記録媒体

種々のストレージデバイスの中でも、ハードディスクドライブ（HDD）は低ビット単価で大容量を保存できることから広く使われている。現在市販されている HDD の記録密度は 550 Gbit/in^2 程度で、この記録密度を高めると HDD の小型化や消費電力の低減に大きく貢献できる。しかし現行の垂直磁気記録方式では 1 Tbit/平方インチ程度が限界と考えられていて、これを 4 Tbit/in^2 以上に飛躍的に高めるには新しい磁気記録方式への移行が必要である。そのための有望な記録方式の一つが熱アシスト磁気記録である。熱アシスト方式の媒体としては、数ナノメータの磁石粒子を均一に分散し、磁化しやすい結晶方位を媒体の膜面に垂直に配列させる技術が必要で、ナノメーターサイズでも熱揺らぎで磁化反転しないように、結晶磁気異方性の高い材料を使う必要がある。そのような材料として $L1_0$ 構造の FePt 規則合金相が最適と考えられて

きたが、これまで熱アシスト媒体に適した粒子分散性の良いナノ粒子分散型垂直磁化膜を作製する有効な技術がなかった。

磁性材料グループでは 2008 年にスパッタ法を用いて熱酸化 Si 基板上に平均粒径 5.5 nm の FePt 粒子をサイズ分散 2.3 nm に制御したナノ粒子分散型垂直磁化膜の作製に成功した [1]。その後、ガラス基板上に同様の膜を成長させることにも成功し、FePt 合金薄膜の磁気記録媒体応用への期待を高めた [2]。しかし、$L1_0$ 構造への規則化が十分で無かったために保磁力は 8～15 kOe 程度で、熱アシスト磁気記録のためにはさらに高保磁力化が必要であった。そこで、FePt-C 膜に Ag を同時スパッタすることにより $L1_0$ 構造への規則化を促進し、平均粒径 6.1 nm、サイズ分散 1.8 nm、保磁力 37 kOe のナノ粒子分散垂直磁化膜の創製に成功した [3]。図 1 に膜構造が示されているが、$L1_0$ 構造を持つ FePt を用いた垂直磁化膜としては、これまで報告されていたどの粒子分散膜よりも粒子分散性と結晶配向性に優れた膜であった。この媒体を用いて、日立 GST サンホセ研究センターと共同で熱アシスト磁気記録ヘッドによる記録試験を行ったところ、現行の HDD とほぼ互角の 550 Gbit/in^2 の記録密度が熱アシスト方式で達成可能であることが示された（図 2）[4,5]。FePt 媒体を用いた熱アシスト磁気記録によるデータとしては世界最高値であった。このような FePtAg-C のナノ粒子分散膜は成膜中に自然に結晶配向する MgO の中間層の上にスパッタ法で容易に成膜できるので、安価なガラス基板上でも作製可能であることから、実用性が高く、次世代の超高密度磁気記録方式として提案されている熱アシスト磁気記録媒体実用化に向けて大きく前進した。

3-2 ホイスラー合金を用いた面直電流磁気抵抗素子

HDD で 4 Tbit/in^2 レベルの記録密度を実現するためには、媒体のみならず再生ヘッドの高性能化も必要である。現行の HDD で使われている再生ヘッドには強磁性層で絶縁膜を挟んだトンネル型磁気抵抗（TMR）素子が使われているが、絶縁体膜を含む TMR 素子では、高い MR 値を維持したまま素子抵抗を下げることが困難であり、2 Tbit/in^2 以上の超高密度 HDD 用再生ヘッドとしては高周波応答に限界があると言われている。そこで、TMR 素子に変わる次世代の再生ヘッドとしてすべての層が金属で構成される面直通電型（CPP）-巨大磁気抵抗（GMR）素子が注目されてきている。ところが、FeCo などの通常の強磁性金属を用いた CPP-GMR 素子では数%の MR 比しか得られないことが問題であった。

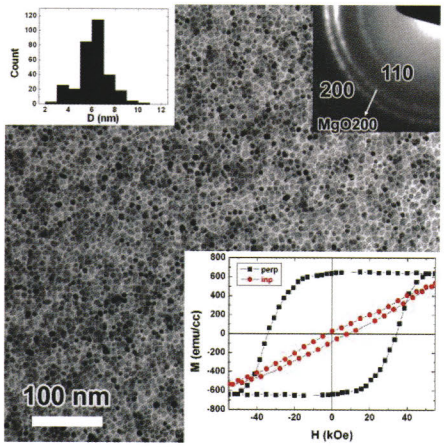


図1 (FePt)Ag-C グラニュラー膜のTEM像、電子線回折パターン、サイズ分散、磁化曲線

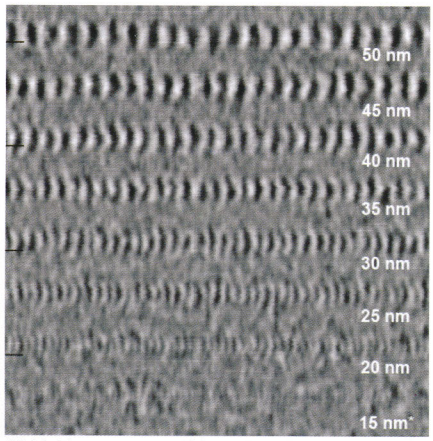


図2 静的熱アシスト磁気記録パターン．2 μm×2 μm領域のパターンで9.2 nmが分解されていることから550 Gbit/in^{2}の記録密度に相当

磁性材料グループではスピン分極率が高いことの知られていた既存の Co 基ホイスラー合金を強磁性層とした CPP-GMR 素子で大きな磁気抵抗が得られることを実験的に示した [6,7]。さらに高い MR 値を実現できる強磁性層材料を探索するため、点接触アンドレーフ反射測定により 4 元系 Co 基ホイスラー合金のスピン分極率を系統的に調査した。その結果、$Co_2Fe(Ga_{0.5}Ge_{0.5})$ 合金（以後 CFGG）で、伝導電子のスピン偏極率が 69%と Co 基ホイスラー合金としては比較的高い値が得られることを見出した。この CFGG を強磁性電極に、Ag をスペーサ層に用いた CPP-GMR 素子で、室温 MR 比 42 %、ΔRA = 9.5 mΩ·μm^2、10 K では MR 比 120%、ΔRA = 26.4 mΩ·μm^2 と、CPP-GMR としては現在最高の値を実現することに成功した [8]。

2-5 Tbits/in^2 用 HDD の再生ヘッドに応用するためには素子抵抗が 0.1 Ω・μm^2、MR 比が

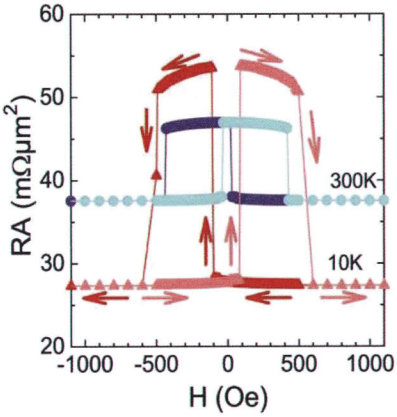


図3 CFGGを用いたCPP-GMR素子のMR曲線

50 %以上の値が要求される。CFGG を用いた CPP-GMR 素子の抵抗は約 0.03Ω·μm² と 1 桁低いので、今後スペーサのナノ構造を制御することにより素子抵抗を調整すれば、再生ヘッドとしての応用の可能性が高まってくると期待される。また CFGG の規則構造を制御すれば、室温で 100%を超える MR 比も十分視野に入ると考えている。

3-3 ホイスラー合金を用いた高効率スピン注入磁化反転

高集積度の MRAM や、メモリとロジックの混載による低消費電力デバイスの実現には、スピン注入方式によるメモリ書込みが必要である。さらに高集積化された素子では、スピン注入のための電流値に制限があるため、低電流密度でのスピン注入磁化反転が今後のスピントロニクス素子実用化の成否を握る重要な研究課題となっている。

スピン注入の高効率化には、大きなスピン分極率を有する材料を用いることが有効であるため、スピントロニクスグループでは、世界に先駆けて Co 基ホイスラー合金のスピン注入磁化反転実験を行った[9]。Co 基ホイスラー合金では磁化ダイナミクスの緩和定数を小さくできる可能性もあり、この点でもスピン注入磁化反転の低電流密度化に有利である。

スピン注入磁化反転試料は Cr/Ag バッファー層上にエピタキシャル成長させた $Co_2FeAl_{0.5}Si_{0.5}$ ホイスラー合金と Ag スペーサー層からなる CPP-GMR 素子であり、磁化反転させるフリー層は電子線リソグラフィーによって 250×190 nm² の大きさに微細加工した。図 4 は電流に対する素子抵抗の変化を示した実験結果であり、明瞭なスピン注入磁化反転が実現されている。磁化反転の生じる臨界電流密度は 10^6A/cm² 台であり、確率分布を調べるための多

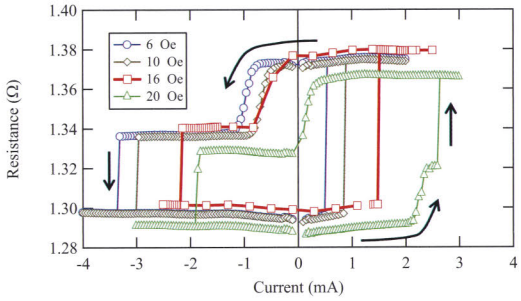


図 4 $Co_2FeAl_{0.5}Si_{0.5}$ ホイスラー合金を用いた CPP-GMRにおけるスピン注入磁化反転

数回の測定と理論解析によって熱揺の効果を差し引いても臨界電流密度 J_{c0} は 9.3×10^6 A/cm² という、CPP-GMR 系では最小レベルの値となった。高スピン分極率と低ダンピングの寄与を示唆する結果である。

なお、この研究と関連して、高品位の Co 基ホイスラー合金の成長や高スピン分極に関する基礎的研究も行い成果を得た[10-13]。

3-4 新規トンネルバリア材料: $MgAl_2O_4$

現在、HDD の再生ヘッド用トンネル磁気抵抗（TMR）素子ではトンネルバリアに MgO が使われているが、バリア材料に選択の余地がないため、使用可能な強磁性電極材料が限られている。TMR 素子の MRAM などへの応用を目指し、更なる特性向上（低抵抗、高 TMR 比）の突破口を見いだすことが必要である。このような背景から、MgO 以外の新規トンネルバリア材料の探索研究が世界各国でなされていたが、MgO に匹敵する高 TMR はこれまで得られていなかった。

スピントロニクスグループでは、強磁性トンネル接合膜の作製と構造評価を系統的に行い、その過程で Mg/Al 積層膜のプラズマ酸化により結晶性の $MgAl_2O_4$ トンネルバリアが形成されることを見いだした[13]。この発見をもとに、成長条件を改良することによって、結晶性に優れた単結晶 $MgAl_2O_4$ トンネルバリアを得ることに成功した[14]。$MgAl_2O_4$ はスピネルと呼ばれ、MgO 等と比較しても化学的に安定であり、更に bcc 構造の 3d 磁性遷移金属・合金との格子不整合が極めて小さい。図 5 は、$MgAl_2O_4$ の結晶構造とそれを用いた Fe/ $MgAl_2O_4$/Fe トンネル接合の TMR である。室温での TMR 比は 117%、低温で 165%に達しており、Fe のスピン分極率から期待される値を大幅に越えている。この大きな TMR はコヒーレントトンネル効果と呼ばれる現象に起因しており、MgO と異なる結晶構造のトンネルバリアにおいてもコヒーレントトンネル効果が発現することを実証したものであ

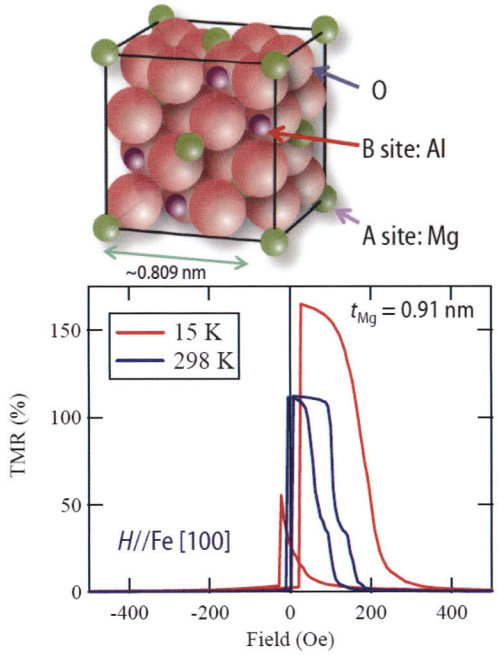


図5 $MgAl_2O_4$の結晶構造とFe/ $MgAl_2O_4$/Feトンネル接合のTMR効果

る。特性改善は現在も進行中であり、TMR 比は室温で250%以上、低温で360%以上となっている。

$MgAl_2O_4$ を用いた強磁性トンネル接合は、TMR 比の大きさに加え、応用上重要なバイアス電圧依存性にも優れているという特徴も持っている[14]。TMR が半減するバイアス電圧は V_{half} と呼ばれており、この値が 1.0 – 1.3 V に達している $MgAl_2O_4$/Fe 界面の整合性が優れているために、MgO バリアの場合よりも優れたバイアス依存性を示すと考えられる。

3-5 Si 基板上におけるホイスラー合金強磁性トンネル接合の作製

ホイスラー合金を用いたスピントロニクス素子の実用的な応用においては、素子を Si 基板上に製造することが不可欠となる。Si 基板上にスパッター法で MgO や TiN を(001)面に高配向で成長させたバッファ層を用いると、MgO 単結晶基板と同等の特性が得られると期待される。スピントロニクスグループでは、高スピン分極率を有することが実験的に確認されていた $Co_2FeAl_{0.5}Si_{0.5}$[7,13]を用いて、強磁性トンネル接合を MgO バッファー層を介して Si 基板上に作製し、実用的に十分な TMR 比を得ることに成功した。MgO バッファー層は面内多結晶であるが、強い(100)配向を示し、その上の $Co_2FeAl_{0.5}Si_{0.5}$ 層の表面が平坦となり、室温でも 125%という高い TMR 比が得られると考えられる[15]。

3-6 Dy フリー高保磁力ネオジム磁石の開発

優れた磁石特性を有する Nd-Fe-B 合金が発見されてから約 25 年、多くの研究者によって特性向上の取り組みがなされ、現在、Nd-Fe-B 磁石は、ハイブリッド車、電気自動車の高出力モーターや、多くの電気・電子部品で使用されている。最近、高保磁力を得るために用いられている Dy 等の重希土類元素の資源的制約によって、重希土類元素を使わずに、耐熱性の指標となる保磁力を向上させることが緊急の研究課題として浮上してきた。

ナノ組織解析グループと磁性材料グループでは、NEDO 希少金属代替材料開発プロジェクト及び文部科学省元素戦略プロジェクトの一環として、集束イオンビーム-走査型電子顕微鏡（FIB-SEM）、透過型電子顕微鏡（TEM）と独自に開発したレーザー3 次元アトムプローブ（La3DAP）を相補的に用いて、さまざまなプロセスで製造された Nd-Fe-B 磁石のミクロからナノのマルチスケールで組織を解析してきた。それにより、これまで十分に理解されていなかった添加元素、プロセスの違いによる保磁力発現機構を明らかにし、添加元素の検討、プロセスの最適化に関する基礎的な知見を得た。それにより、250 nm 程度の $Nd_2Fe_{14}B$ の結晶から構成される磁石粉の保磁力を、Dy を全く使わずに 20 kOe まで高めることにも成功した。

一般的な焼結磁石では、微量な Cu の添加や、焼結後に行う熱処理によって、保磁力が 2 割以上増大することが知られていたが、マルチスケール組織解析によって、主相である $Nd_2Fe_{14}B$ 相を囲んでいる粒界相の存在、構造、組成を定量的に示し、この Nd、Cu を含む厚さ数 nm の粒界相によって、主相の磁気的結合が弱められ、保磁力が増加することを明らかにした[16,17]。さらに、$Nd_2Fe_{14}B$ 相の結晶粒径を小さくすることで保磁力が増加することは知られていたが、粒径が約 3 μm 以下になると保磁力が逆に減少するという問題に対しては、組織解析の結果、粒界 3 重点に存在する Nd リッチ相が、酸化物相に変化して、粒界への Nd の供給が不十分になることが原因であることを示した[18]。この結果を踏まえ、共同研究先の磁石メーカーでは酸素低減の対策を行い、現在、1 μm 程度の超微細粒で 20 kOe の高保磁力が達成されている。

一方、水素吸脱に伴う不均化・再結合（HD・DR）プロセスによって作製される Nd-Fe-B 系磁石は、磁化容易軸が配向したサブミクロンの超微細結晶粒組織を実現できることから、大きな保磁力とエネルギー積を実現できる可能性があるが、これまで、粒径から期待される高保磁力は得られていなかった。この試料の粒界近傍

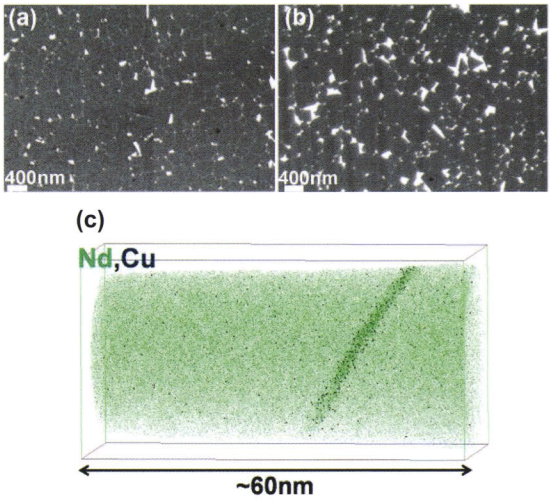


図6 (a)拡散処理前(16kOe)、(b)拡散処理後(19.6kOe)試料のSEM反射電子像と、(c)熱処理後試料粒界近傍のNd、Cu原子マップ

の3次元アトムプローブ解析から、非磁性元素の粒界への偏析が焼結磁石ほど顕著でないことがわかった[19,20]。このことから、結晶粒界のNdの濃度を高めれば Dy を使わなくても保磁力を高められると考え、HDDR プロセスで作製された磁粉と Nd-Cu 合金粒を混合し熱処理（拡散処理）を行うことにより、粒界相の Nd 濃度を高め（図6）、粉体という制約はあるものの、重希土類元素を含まない異方性 Nd-Fe-B 磁粉としては最大の保磁力（約 20kOe）を得ることに成功した[21]。今後はこの粉体のさらなる高保磁力化と緻密な異方性焼結体作製に取り組む。

3-6 短波長レーザー3次元アトムプローブの開発と絶縁体材料解析への応用

磁性材料センターでは、磁性材料の磁気・伝導特性を最適化するために強磁性体と非磁性体のナノ構造を制御している。そのためにはナノ構造を定量的に評価する必要があるが、そのために TEM や独自に開発した La3DAP を用いている。3DAP は、試料中の個々の原子位置をサブナノメーターの分解能で表示可能な強力なナノ組織解析法であるが、最近まで試料原子のイオン化に電圧パルスを用いていたために、その用途は導電性材料に限定されていた。ナノ組織解析グループでは、CREST-JST の一環として独自にフェムト秒レーザー3次元アトムプローブを開発し（図7）、このレーザーの波長を紫外域まで短波長化することで、世界で初めて絶縁体バルク試料のアトムプローブによる3次元トモグラフィーの取得に成功した。

この技術を使うと、図8に示すように、絶縁性セラミックス材料中の原子一つ一つの位置を立体的に可視化することが可能になる[22]。また、紫外光への短波長化により、従来のアトムプローブで問題となっていた試料破壊頻度が激減されるとともに、質量分解能も向上し、飛行距離が短い広開口角でも、長飛行距離・狭開口角のアトムプローブと同等の高質量分解能が達成された。この技術革新により、レーザーアトムプローブの解析対象が絶縁体を含む全ての無機材料に広がり、また集束イオンビーム／走査型電子顕微鏡を用いた試料作製により、粒界や薄膜といった任意の注目箇所から試料が作製可能であるので、レーザーアトムプローブの活躍の場は大きく広がってきている[23]。

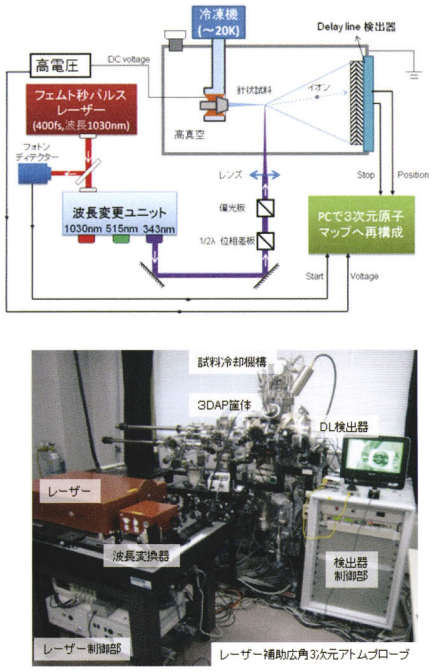


図7 短波長レーザーアトムプローブの原理図と外観

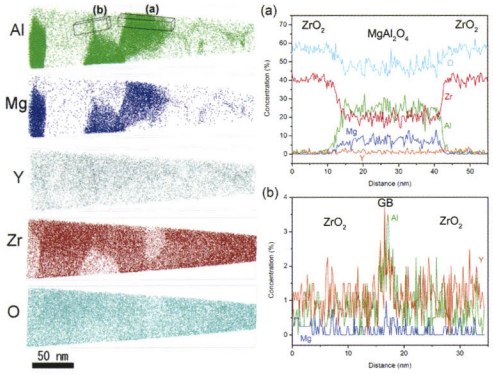


図8 安定化ジルコニアースピネルナノコンポジットセラミクスから得られた3D原子マップと組成プロファイル

4．今後の研究動向

永久磁石・軟磁性材料などの伝統的な磁性材料は発電機やモータなどの動力・電力変換必須の材料であり、より省エネルギーを目指すなら、磁性材料の特性を向上させるのが効果的である。ところが、磁石も軟磁性材料も技術的には飽和しつつある分野であったが、近年のハイブリッド・電気自動車の普及のために Dy を使わない高保磁力磁石開発のニーズが浮上し、同時に軟磁性材料でも高飽和磁束密度と低鉄損材料がこれまで以上に求められるようになった。一方、データストレージの分野でも、デジタル家電の普及により、一般家庭やデータセンターでの HDD に使われる電力消費量が肥大しており、HDD の低消費電力化、つまり磁気記録密度の飛躍的な増大が求められている。媒体においては、高い結晶磁気異方性を持つ強磁性体をナノスケールで制御する技術、ヘッドにおいてはスピントロニクスを応用した磁気抵抗素子が必要である。HDD ではモータでディスクを回転させているために省電力化には限界がある。よって将来的に HDD に変わる不揮発性磁気メモリが開発されればさらなる省電力に繋がる。また、磁性を応用した新しい省電力型デバイスにも期待できる。このように強磁性体の磁化だけを使っていた従来の磁性材料から、磁化により電子の流れを制御するスピントロニクスの研究が重要になってきている。第三期中期計画ではよりスピントロニクスの課題の比率が高まって来るが、スピントロニクスが強磁性体に人工的にナノ構造を付与して実現されることから、原子層制御成膜技術、微細加工、ナノ解析の重要性が益々高まるであろう。

参考文献

1) A. Perumal, Y. K. Takahashi, and K. Hono: Appl. Phys. Express, **1** (2008) 101301.
2) A. Perumal, L. Zhang, Y. K. Takahashi, and K. Hono: J. Appl. Phys. **108** (2010) 083907.
3) L. Zhang Y.K. Takahashi, A. Perumal, and K. Hono: J. Mag. Mag. Mater, **322** (2010) 2658-2664.
4) L. Zhang, Y. K. Takahashi, K. Hono, B. C. Stipe, J. Y. Juang, and M. Grobis: J. Appl. Phys. **109** (2011) 07B703.
5) L. Zhang, Y. K. Takahashi, K. Hono, B. C. Stipe, J. Y. Juang, and M. Grobis: IEEE Trans. Mag. (2011), in press.
6) T. Furubayashi, K. Kodama, T. M. Nakatani, H. Sukegawa, Y. K. Takahashi, K. Inomata, and K. Hono: J. Appl. Phys. **107** (2010) 113917.
7) T. Nakatani, T. Furubayashi, S. Kasai, H. Sukegawa, S. Mitani, and K. Hono: Appl. Phys. Lett. **96** (2010) 212501.
8) Y. K. Takahashi, A. Srinivasan, B. Varaprasad, A. Rajanikanth, N. Hase, T. M. Nakatani, S. Kasai, T. Furubayashi and K. Hono: Appl. Phys. Lett. **98** (2011), in press.
9) H. Sukegawa, S. Kasai, T. Furubayashi, S. Mitani and K. Inomata: Appl. Phys. Lett. **96** (2010) 042508.
10) W. H. Wang, H. Sukegawa, R. Shan and K. Inomata: Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 122506.
11) K. Inomata, M. Wojcik, E. Jedryka, N. Ikeda and N. Tezuka: Phys. Rev. B **77** (2008) 214425.
12) H. Sukegawa, W. H. Wang, R. Shan, T. Nakatani, K. Inomata and K. Hono: Phys. Rev. B **79** (2009) 184418.
13) R. Shan, H. Sukegawa, W. H. Wang, M. Kodzuka, T. Furubayashi, T. Ohkubo, S. Mitani, K. Inomata and K. Hono: Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 246601.
14) H. Sukegawa, H. Xiu, T. Ohkubo, T. Furubayashi, T. Niizeki, W. H. Wang, S. Kasai, S. Mitani, K. Inomata and K. Hono: Appl. Phys. Lett. **96** (2010) 212505.
15) W. H. Wang, H. Sukegawa, R. Shan and K. Inomata: Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 182504.
16) W. F. Li, T. Ohkubo, T. Akiya, H. Kato, K. Hono: J. Mater. Res. **24** (2009) 413.
17) W. F. Li, T. Ohkubo, K. Hono: Acta Mater. **57** (2009) 1337.
18) W. F. Li, T. Ohkubo, K. Hono, M. Sagawa: J. Mag. Mag. Mater. **321** (2009) 1100.
19) W. F. Li, T. Ohkubo, K. Hono, T. Nishiuchi, S. Hirosawa: J. Appl. Phys. **105** (2009) 07A706.
20) H. Sepehri-Amin, W. F. Li, T. Ohkubo, T. Nishiuchi, S. Hirosawa, K. Hono: Acta Mater. **58** (2010) 1309.
21) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Nishiuchi, S. Hirosawa, K. Hono: Scripta Mater. **63** (2010) 1124.
22) Y. M. Chen, T. Ohkubo, M. Kodzuka, K. Morita and K. Hono: Scripta Mater., **61** (2009) 693.
23) K. Hono, T. Ohkubo, Y.M. Chen, M. Kodzuka, K. Oh-ishi, H. Sepehri-Amin, F. Li, T. Kinno, S. Tomiya and Y. Kanitani: Ultramicroscopy in press.

情報通信材料研究萌芽ラボの５年

―結晶材料を征する者こそが次世代の情報通信技術を征する―

萌芽ラボ長　堀池 靖浩、応用結晶科学グループ　木村 秀夫

１．目的

現在の情報通信技術は Si テクノロジーにより支えられている。Si の歴史は金属 Si から始まったが、帯溶融技術の発明により Si の精製が可能となり、半導体 Si として脚光を浴びるようになった。競合材料として化合物半導体 GaAs、GaN が開発されてきたが、半導体 Si の優位は当分の間変わらないだろう。しかし、Si だけで全ての情報通信材料をカバーすることは不可能で、Si が主に演算素子として使われるなら、記憶素子やエネルギー変換素子として多くの酸化物結晶材料が使われている。

萌芽ラボでは、このような情報通信用酸化物結晶材料に注目し、将来の新しい素子への適用を目指して結晶成長技術の基礎から応用までをカバーする研究を日夜行っている。

２．活動概要

前項の目的達成のため萌芽ラボには応用結晶科学グループが設置されている。萌芽ラボの活動は、「応用結晶」と「結晶科学」に分けることができる。

「応用結晶」の部分では、強誘電体単結晶・薄膜、マルチフェロイック（主に強磁性強誘電体）単結晶・薄膜に関する研究を進めている。この分野では、バルク結晶、薄膜結晶に関する研究を同時に進めることが重要であるとの方針の元、$Bi_4Ti_3O_{12}$、$KNbO_3$、$BiFeO_3$、Bi_2FeMnO_6 に関して多くの研究成果を公表してきた。また、新しい応用として酸化物結晶の光触媒効果に注目し、宇宙環境におけるコンタミネーション防止技術の開発を行っている。

「結晶科学」の部分では、酸化物結晶の作製技術開発に重要な包晶系酸化物の溶融・結晶化過程に関する研究を進めている。また、酸化過程の研究から派生して、人工緑青に関する研究まで研究範囲を拡大している。

活動の主体はポスドクや外来研究者であり、職員との連携の元、研究を進めている。また、外国との連携を進め、オーストラリア、中国の大学と MOU を締結している。

３．研究成果

3-1 新しいマルチフェロイック材料の開発

本研究では次に示すカップリングを対象としている（図 1）。

通常 ABO_3 型ペロブスカイト強誘電体では、B サイトの磁性イオンにより反強磁性を示すが、$BiMnO_3$ は例外で強磁性を示す。一方 $A_2BB'O_6$ 複合ペロブスカイトでは、B と B'とのカップリングにより強磁性秩序が発現することがある。Bi_2NiMnO_6、$BiFeO_3$-$BiCrO_3$ と同様に $BiFeO_3$ 系複合ペロブスカイト酸化物($Bi_2BB'O_6$)においても大きな電気磁気効果が期待される。今回取り上げる Nd:$BiFeO_3$ と Bi_2FeMnO_6 層からなるナノ複合膜はほとんど研究されていないが、強誘電体への Nd の添加は強誘電特性の改善に広く行われている。Goodenough-Kanamori's 則によると、180° -Fe^{3+}-O-Mn^{3+}-結合は八面体サイトで強い一軸の Jahn-Teller 歪みを発生する。よって Nd:$BiFeO_3$/ Bi_2FeMnO_6 複合膜には基板の反磁性、Nd による常磁性、$BiFeO_3$ による反強磁性、Bi_2FeMnO_6 による強磁性が共存しており、成膜条件を変えることで他の磁性に対して強磁性を強調させることができるものと期待される。

AFM による表面像からは、表面粗さと結晶粒径には相関があり、これから Bi_2FeMnO_6 膜上の Nd:$BiFeO_3$ 膜は Pt/Ti/SiO_2/Si 基板上の Nd:$BiFeO_3$ 膜より成長速度が速いと推定される。

Nd:$BiFeO_3$/Bi_2FeMnO_6 二層膜の分極ヒステレシス曲線では、$2P_r$ は 54 μC/cm^2、E_c は 237

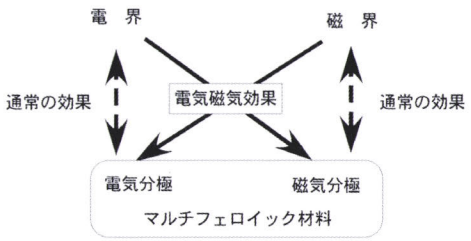


図1 本研究で対象としている電界、磁界と分極とのカップリング関係

kV/cm で、分極ヒステレシス曲線は非対称であり、Jang らが示すように分極は電圧の上昇とともに減少する。電極の影響や薄膜表面の不均一分極については排除できるから、この原因は次の二つである。一つ目は、薄膜は絶縁性に富み蓄積電荷を均一にする自由電荷が存在しないため薄膜内で分極勾配が生じて反分極が発生するためである。二つ目は、薄膜内で異なる抗電界を持つ不均一なドメインが存在し、印加電圧によっては分極反転できないためである。

Nd:$BiFeO_3$/Bi_2FeMnO_6 二層膜の疲労特性では、分極反転回数の増加とともに分極が増大する。疲労は主にドメインの形成、電極と薄膜界面での空間電荷や酸素欠陥によるドメイン壁ピンニング、その他の熱履歴によるが、分極が増大する異常な疲労特性は、Nd:$BiFeO_3$ 膜と Bi_2FeMnO_6 膜との界面で空間電荷が生成するためである。

磁化の強さは温度に依存し、300 K と 5 K における Nd:$BiFeO_3$/Bi_2FeMnO_6 二層膜の磁気ヒステレシス曲線を面内方向と面に垂直方向との場合について見ると、薄膜では明瞭な磁気異方性がある。典型的な強磁性体の曲線となり、磁化の強さは 300 K で 25 kA/m, 5 K で 83 kA/m である（図 2）。300 K では基板の強い反磁性の影響を受ける。飽和磁化 M_s の温度依存性では、磁化の強さは室温以下で $T^{1.6}$ の温度依存性を示し、$M_s(T)=M_s(0)[1-b(T/T_c)^{1.6}]$ となる。ここで b の値は $1.02\pm0.11\times10^{-4}$ であり、強磁性キュリー温度は T_c=440 K と計算される。強磁性特性は 5 度の反強磁性スピンキャンティングから導かれ、小さな磁化の強さと適度な強磁性キュリー温度を示すことになる。

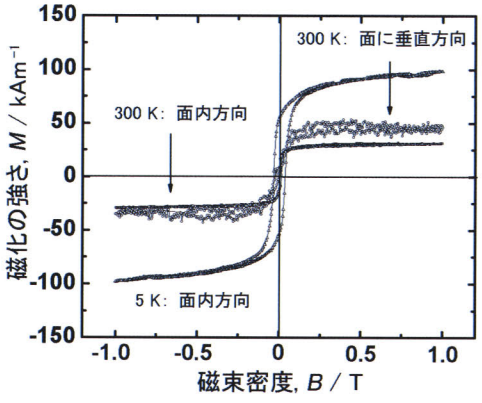


図2 ダブルペロブスカイト Bi_2FeMnO_6 薄膜における磁束密度と磁化

3-2 無鉛強誘電体単結晶の開発

近年、無鉛強誘電体として $KNaNbO_3$ (KNN) が注目されている。$KNbO_3$-$NaNbO_3$ 系の状態図は全率固溶体を形成し、液相線と固相線の間隔が広いため、固溶体結晶の優秀性が期待されるにも関わらず、融液からの均一組成単結晶育成は困難である。しかし、同じアルカリ金属でも K に対して周期律表で Na とは反対側にある Rb や Cs では Na よりイオン半径が大きいため、これらを Na と共添加することで組成変動を抑制した単結晶育成が可能となる。共添加技術は、以前には固溶体希土類ガーネット単結晶育成に適用し、有効性を確認している。

ファイバー単結晶育成には、Pt チューブとリング状ハロゲンランプを持つことを特徴とするファイバー単結晶育成技術を用いた。縦長 Pt チューブを用いることで原料融解後の自然対流による融液攪拌が進み、常に融液組成を均一に保持することができ、全率固溶型状態図を持つ強誘電体単結晶が育成できた。種結晶の使用が困難な為、希土類元素添加に因る容易成長方向制御を行っている。原料合成技術としては、固相法を採用し、炭酸化合物の吸水性と固相合成反応時の成分の蒸発の問題は、低純度原料の利用で解決した。共添加は、Na と Rb、Cs それぞれの共添加の場合について実施した。電気特性では、誘電率・誘電損失の温度依存性、インピーダンスの周波数依存性、強誘電ヒステレシスを中心に評価した。いずれの場合も、典型的な強誘電体の P-E 曲線が観察されている（図 3）。誘電特性や圧電特性も、Rb や Cs の添加により改善される結果を得ている。

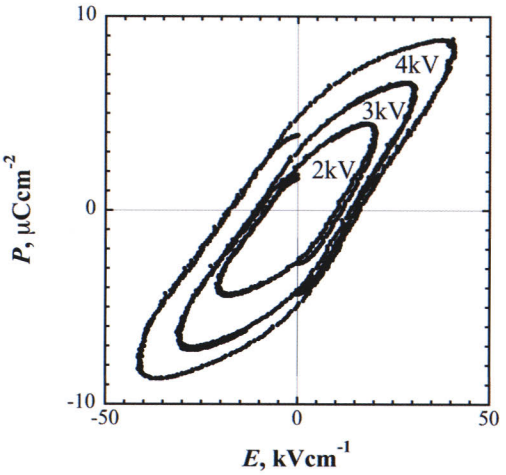


図3 $KRbNbO_3$ のP-Eループ

3-3 包晶系における結晶の成長及び溶解に関する研究

液相の凝固によってできる材料組織は、相平衡図の結晶相の組み合わせになるとは限らず、各相の生成速度に左右される。凝固組織のうち、金属、セラミックス、有機物に広く見られるものの一つに包晶がある。このような組織を構成する複数の結晶相の生成過程を個別に調べ、カイネティクスから包晶形成メカニズムを明らかにすることを研究の目的とした。このために $Sr(NO_3)_2$-H_2O 系をモデル物質として用い、結晶生成過程を直接観察する実験を行った。

この系で包晶となる $Sr(NO_3)_2$ (高温相、α相)と $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (低温相、β相)について、過飽和度溶液中で、二つの結晶相が最初に現れるまでの時間を測定してそれぞれの核形成速度を測定し、またマイケルソン型干渉法を用いて成長・溶解速度を測定した。この結果、低温相の表面エネルギーが高温相より大きく、核形成が遅いことが分かった（図 4)。溶解度の温度依存性と表面エネルギーとの経験則から、これは多くの包晶系で成り立つと考えられる。この結果、高温相は低温域でも低温相に先立って核形成し、安定な低温相は準安定な高温相を核としてその上に析出する、オストワルドの段階測に従うことが認められた。さらに、低濃度溶液中では氷(γ相)が最初に成長することで残液濃度が上昇し、同様の順序で他の二相が現れ、この結果相平衡図の包晶領域外でも包晶が形成されることが観察された（図 5)。

結晶表面ステップの表面エネルギー増加はステップ密度を減少させ、ステップ移動による結晶成長速度を低下させる。しかし影響は核形成ほど大きくはなく、溶質取り込みが速ければ表面エネルギー増による不利は相殺される。二つの相で実際にステップの密度と移動速度を測定すると、核形成とその後の成長では各相の速度の関係が逆になり、これが包晶形性の重要な要因となっていることである。結晶の成長表面の溶液濃度は飽和濃度に近づくが、包晶系では安定相の飽和濃度が低い。従って二つの相が同時に成長して接触すると、準安定相は溶解し始める。安定相の成長が速い場合は準安定相取り込んで包晶を形成するが、逆の場合は準安定相が消えて包晶を作らない。以上より、包晶形成には高温相の核形成速度と低温相の成長速度が他方より大きいことが必要条件であると結論される。

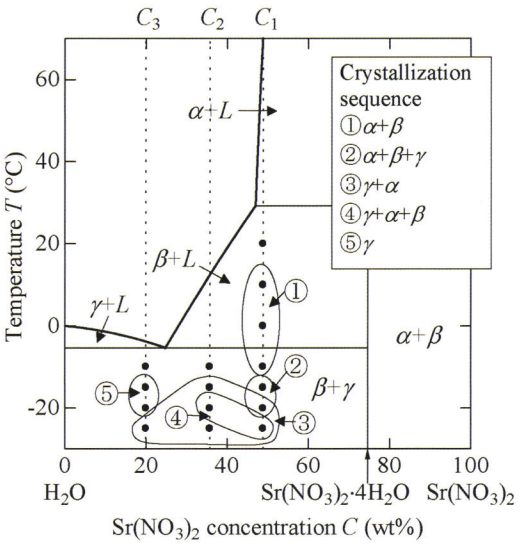


図4 $Sr(NO_3)_2$-H_2O系での結晶相の生成順序

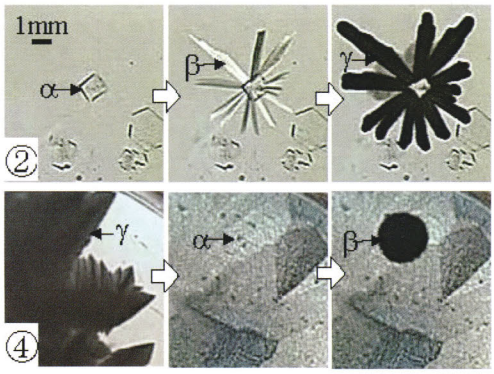


図5 包晶組織形成過程の直接観察

4．今後の研究動向

マルチフェロイック材料の応用例としては多くはないが、近年 CO_2 削減の観点から記憶素子への応用が注目されている。すなわち、これまでの記憶素子では電流により発生する磁界を利用して読み書きを行ってきたが、このような電流駆動型の記憶素子では省電力化には限界がある。そこで注目されているのがマルチフェロイック材料の電気磁気効果を利用した方法である。これは、電界の印加により磁化反転を起こさせるもので、原理的には消費電力ゼロでの記憶が可能である。しかしながら、室温での 180° 磁化反転には未だ成功していない。それには新しいマルチフェロイック材料の開発が必要で、現在、これまでに開発した Bi_2FeMnO_6 での 180° 磁化反転に取り組んでいるところである。

多くの酸化物結晶は包晶系であり、結晶の理解のためには包晶系の理解が必要不可欠で、今

後も取り組む予定である。

本稿における全般的な参考文献

1) H.Y. Zhao, H. Kimura, Yi. Du, Q.W. Yao, ZX. Cheng and X.L. Wang, In: Ferroelectrics, ISBN: 978-953-307-557-0, INTECH Open Access Publisher (2011) (accepted).
2) H. Kimura, R. Tanahashi, H.Y. Zhao, K. Maiwa: Cryst. Res. Technol. **46** (2011) 37.
3) Y. Du, Z.X. Cheng, H.Y. Zhao, H. Kimura, P. Zhang, Z.P. Guo, X.L Wang: Curr. Appl. Phys., DOI:10.1016/j.cap.2010.10.015 (in press).
4) H.Y. Zhao, H. Kimura, K. Ozawa, Z.X. Cheng, X.L. Wang, T. Nishida, J. Appl. Phys. **108** (2010) 093903.
5) H.Y. Zhao, H. Kimura, K. Ozawa, Z.X. Cheng, X.L. Wang, T. Nishida: Phys. status solidi –RRL. **4** (2010) 314.
6) Y. Du, Z.X. Cheng, S.X. Dou, X.L Wang, H.Y. Zhao and H. Kimura: Appl. Phys. Lett. **97** (2010) 122502.
7) Z.X. Cheng, X.L. Wang, S.X. Dou, H. Kimura and K. Ozawa: J. Appl. Phys. **107** (2010) 09D905.
8) Z.X. Cheng, X.L. Wang, H.Y. Zhao and H. Kimura: J. Appl. Phys. **107** (2010) 084105.
9) 木村秀夫, Z.X. Cheng, H.Y. Zhao, X.L. Wang: まてりあ **49** (2010) 364.
10) H. Kimura, R. Tanahashi, H.Y. Zhao, and K. Maiwa: Ferroelectrics **403** (2010) 26.
11) H. Kimura, R. Tanahashi, H.Y. Zhao, K. MaiwA, Z.X. Cheng and X.L. Wang: Opt. Mater. **32** (2010) 735.
12) H. Kimura, T. Numazawa, T.J. Sato: Advances in Chemistry Research Volume 6, edt. J.C. Taylor, Nova Science Publishers, Inc. (2010) 185.
13) H.Y. Zhao, H. Kimura, Z.X. Cheng, X.L. Wang, T. Nishida: Appl. Phys. Lett. **95** (2009) 232904.
14) X.L. Wang, G. Peleckis, C. Zhang, H. Kimura, and S.X. Dou: Adv. Mater. **21** (2009) 2196.
15) H. Kimura, R. Tanahashi, K. Maiwa, R. Morinaga and T.J. Sato: J. Cryst. Growth **311** (2009) 522.
16) H. Kimura, C.V. Kannan: in Handbook on Borates: Chemistry, Production and Applications, edt. M.P. Chung, Nova Science Publishers, Inc. (2009) 301.
17) Z.X. Cheng, X.L. Wang, S.X. Dou, H. Kimura and K. Ozawa: J. Appl. Phys. **104** (2008) 116109.
18) C.V. Kannan, K. Shimamura, H.R. Zeng, H. Kimura, E.G. Villora and K. Kitamura: J. Appl. Phys. **104** (2008) 114113.
19) Z.X. Cheng, X.L. Wang, S.X. Dou, K. Ozawa, H. Kimura: Phys. Rev. B **77** (2008) 092101.
20) Z.X. Cheng, X.L. Wang, H. Kimura, K. Ozawa and S.X. Dou: Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 092902.
21) H. Kimura, R. Tanahashi, K. Maiwa, Z.X. Cheng, C.V. Kannan: Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 7031.

生体材料研究領域

生体材料研究領域の５年

―ナノテクノロジーを活用するバイオ材料の開発―

領域コーディネーター　青柳 隆夫

１．はじめに

これまでの医学の発展は、工学的な支えがあったことは疑いもない。検査診断や治療において、材料研究が果たしてきた役割は大変大きい。一方で再生医療の進展も大変めざましいものがある。しかしながらそれらは互いに相反するものではなく、将来の医療を見据えたときには、車の両輪の役割を果たすべきである。

生体適合性材料、人工臓器、再生医学、ドラッグデリバリーシステムといった、生体材料研究のアウトプットを意識してその基礎的な材料研究を推進するには、多くの知識を結集する必要がある。

人体を構成する最小単位は「細胞」である。細胞の集団とそれを支える接着タンパク質などの生体マトリックスによって「組織」ができ、さらにそれらが秩序だって構成されて「臓器」となって機能を発揮する。すなわち、人体は極めて緻密なナノ構造を基盤に、それらの階層構造によって成り立っている。また、生体の機能に関してもその仕組みは大変緻密に設計されている。分子レベル、ナノレベルから材料の設計を行うナノテクノロジーをベースとした生体材料開発が大変有効である。しかしながらそれらの戦略において、たとえば力学的な性質を生体に似せようとしたとき、単一材料よりはむしろ異種材料を複合化させて初めて実現されるものも多い。優れた生体材料を開発するには、生体の仕組みを理解し多方面からのアプローチが必須である。

これらの背景から、生体材料研究領域では、NIMS の融合研究体制の特徴・強みを活かし、新しい生物機能性材料や、それらを巧みに組み合わせた医療デバイスの開発を精力的に推進することを目標にこの５年間の研究を遂行してきた。すでに NIMS では、材料・デバイスを開発するために必要な高水準の研究設備（合成および評価装置、細胞培養室や動物実験施設）と高い技術ノウハウを蓄積しており、その利点を活かすことが他機関に比べての優位性を確保することになると考えた。材料科学における多くの知見とバイオ技術を積極的に融合させることにより、外部医療機関とも協力して研究を遂行してきた。

２．領域の組織構成

本領域は、プロジェクト推進を生体材料センターが主に担当し、さらに生体組織再生材料プロジェクト（革新的分子配向生体組織再建材料の開発研究）および生体材料研究萌芽ラボ（ヘルスケアチップに関する研究）で構成された。生体材料センターは、無機生体材料、金属生体材料、高次機能生体材料、高分子生体材料、先端医療材料、生体材料システム化、生命機能制御の 7 研究グループで当初スタートし、2009 年度より複合化生体材料グループが加わり合計 8 グループで研究が行われた。

上述したように優れた生体材料を開発するには、多方面からのアプローチが極めて重要であり、それぞれの分野に精通した研究者がそれぞれの特徴を活かしながら研究を推進することが大変効果的であった。

分野横断的に遂行された生体組織再生材料プロジェクトでは、生体材料センターの生命機能制御グループが中心となり、生体に存在する繊維模倣構造とその機能解析をおこない、靭帯、角膜、神経などの組織と機能を迅速に再建させる材料の基礎研究が行われた。具体的にはコラーゲン繊維の強磁場内での配向制御を中心に研究が展開された。

また、生体材料研究萌芽ラボでは次世代型の検査診断システムを構築すべく、ヘルスケアチップ、バイオアッセイチップなどに特化して研究が推進された。迅速でなおかつ、少ない検体量で数多くの診断が可能となれば、最近進歩が著しい診断機器による検査と相まって、患者の状態を多方面から診断でき、早期診断、早期治療が実現できる。この結果、疾病の治療費の削減や QOL の向上が期待される。さらに術後の社会復帰が促進されれば、社会経済的にも大きな貢献となる。

3．領域の成果

これまでの本領域の成果としては、無機生体材料グループの配向連通多孔質ヒドロキシアパタイトからなる人工骨があげられる。生体骨の構造を模倣し、なおかつ水をテンプレートとして連通孔を効果的に構築しており、2009 年に厚生労働省薬事承認を取得し商品化された。このテーマはさら生体骨を模倣したヒドロキシアパタイトーコラーゲンのハイブリッド材料へ展開されている。

また、再狭窄を効果的に防ぐ薬物放出型ステントの開発研究も生体材料システム化グループで行われた。心筋梗塞の原因となる冠動脈の狭窄を改善するのに、ステントを用いた治療が効果的である。しかし、血管を拡張後も再狭窄が問題となることが多く、ステント留置部の組織の肥厚を抑制する必要がある。

そこで、問題となる肥厚化を抑制する薬剤を徐放し、さらにステントの生体組織適合性を改善した材料開発が成功した。健常の血管の表面と見間違うほどの組織が安定に形成されることが確認され、長期間にわたって再狭窄を抑制することが動物実験で実証された。

同グループでは、経肺吸収用の微粒子の研究が遂行された。薬物の投与法には、経口や注射による場合が多いが、薬剤を肺の粘膜から効果的に投与できる材料設計が検討された。経口投与では、胃を通過するためにタンパク質などのバイオ医薬の投与には不向きである。肺胞までに到達する諸条件が系統的に調べられ、その材料性状が最適化された。ワクチンやインスリンなどの高分子量のバイオ分子を血液中へ送り込む基本技術である。

一方、先端医療材料グループでは、細胞機能を直接コントロールして、センサー細胞が作られた。細胞は大変秩序立った機能を発揮するいわば超精密機能ユニットである。大変敏感に環境変化をキャッチできる事ができることから環境変化に応答して蛍光発光するタンパク質を発現する遺伝子を組み込んだセンサー細胞が作られた。この細胞は、周りの環境変化によって細胞が発光することから、薬物やナノ材料の毒性試験には好適である。すなわち量子ドットやナノ微粒子材料など次世代ナノテク材料の毒性の評価に極めて有望である。ナノレベルの材料が生体に及ぼす影響を正しく評価することは極めて重要であり、その結果を材料開発にフィードバックすることにより、より実用性の高いナノ材料へ繋げることができる。

高分子を用いた研究においても大きな成果が得られた。高分子生体材料グループでは、生分解性高分子材料と生体組織を形成している前述のコラーゲンとを組み合わせた生体組織再生用の複合材料が開発された。軟骨などの再生に極めて有効であることが明らかにされた。また、このようなマトリックス材料の研究において、幹細胞の分化コントロールに関する研究も遂行された。材料が構築する環境因子が細胞分化にどのように影響するか調べることにより、新しい生体機能材料開発へ繋がる可能性がある。高次機能生体材料グループは、生体に不活性な表面構築を固体表面での高分子ブラシの構築によって実現させた。人工臓器や検査診断領域でその精度を向上させる技術として期待される。

刺激応答性高分子材料の研究が複合化生体材料グループで行われた。刺激応答性材料とは外部の環境変化に応答してその物性を大きく変化させる材料である。センシングやプロセッシングなど、材料自身がその機能を発揮するためにスケールダウンが可能であることからナノテク材料として大変優れている。薬物ターゲティングを実現するドラッグキャリアーとしての応用や、生体組織再生への応用も継続的に行われている。

4．おわりに

生体材料研究領域は、第三期では、MANA のナノバイオ分野に所属し、生体機能材料ユニット、生体組織再生材料ユニットとして、一部の研究が継続的に行われる。ナノバイオ領域では、自己の持つ自然治癒力を高め、病的部位を治していくという発想に基づき、細胞を用いず、材料そのものが半持続的に生体組織治癒効果を促す“マテリアルセラピー”を可能にする材料創出を目標に掲げた。設計された材料が薬剤のように効き目を発揮するものであり、これまでの研究を継続しつつ、新しいナノバイオ研究を開拓していく。複雑化した社会において、医療を支える材料研究の重要性を常に意識しながら研究業務を推進することが極めて重要であると考えている。

生体材料センターの５年

―バイオナノテク技術をベースにした生体材料の研究開発―

センター長　青柳 隆夫

１．センターの目的

人体を構成する最小単位は細胞である。細胞の集団とそれを支える接着タンパク質などの生体マトリックスによって「組織」ができ、さらにそれらが秩序だって構成されて「臓器」となって機能を発揮する。すなわち、人体は極めて緻密なナノ構造を基盤に、それらの階層構造によって成り立っている。また、生体の機能に関してもその仕組みは大変緻密に設計されている。すなわち、優れた生体材料を設計、合成するには分子レベル、ナノレベルから材料の設計を行うナノテクノロジーをベースとした材料開発が大変有効である。しかしながらそれらの戦略において、たとえば力学的な性質を生体に模倣しようとしたとき、単一材料よりはむしろ異種材料を複合化させて初めて実現されるものも多い。優れた生体材料を開発するには、生体の仕組みを理解し多方面からのアプローチが必須である。

２．活動概要

これらの背景から、生体材料センターでは、NIMS の融合研究体制の特徴・強みを活かし、新しい生物機能性材料やそれらを巧みに組み合わせた医療デバイスの開発を精力的に推進することを目標にこの５年間の研究を遂行してきた。すでに NIMS では、材料・デバイスを開発するために必要な高水準の研究設備（合成および評価装置、細胞培養室や動物実験施設）と高い技術ノウハウを蓄積しており、その利点を活かすことが他機関に比べての優位性を確保することになると考えた。材料科学における多くの知見とバイオ技術を積極的に取融合させることにより、外部医療機関とも協力して研究を遂行してきた。

当センターは、無機生体材料、金属生体材料、高次機能生体材料、高分子生体材料、先端医療材料、生体材料システム化、生命機能制御の 7 研究グループで当初スタートし、2009 年度より複合化生体材料グループが加わり合計 8 グループで研究が行われた。上述のように、これらのグループが連携しあうことにより、それぞれの分野に精通した研究者がそれぞれの特徴を生かしながら研究を推進することが大変効果的であった。

３．研究成果

3-1 配向連通多孔質アパタイト人工骨に関する研究

配向連通多孔質ヒドロキシアパタイトからなる人工骨が開発された。生体骨はヒドロキシアパタイトとコラーゲンを主成分としており、緻密な階層構造を有している。開発された人工骨は、氷の結晶を鋳型にしてつくられた方向の揃った空孔をもっており、血管や細胞がより進入しやすくなっている。2009 年に 厚生労働省薬事承認を取得し商品化された。このテーマはさら生体骨を模倣したヒドロキシアパタイト－コラーゲンのハイブリッド材料へ展開されている[1)]。

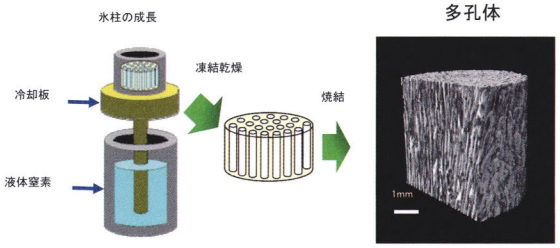


図1 連通孔を有するヒドロキシアパタイトからなる人工骨

3-2 再狭窄を効果的に抑制する薬物溶出ステントに関する研究

再狭窄を効果的に防ぐ薬物放出型ステントの開発研究も生体材料システム化グループで行われた。心筋梗塞の原因となる冠動脈の狭窄を改善するのに、ステントを用いた治療が効果的である。しかし、血管を拡張後も再狭窄が問題となることが多く、ステント留置部の組織の肥厚を抑制する必要がある。

そこで、肥厚化を抑制する薬剤を徐放し、さらにステントの生体組織適合性を改善した材料開発をおこなった。健常の血管の表面と見間違

うほどの組織が安定に形成されることが確認され、長期間にわたって再狭窄を抑制することが動物実験で実証された。動物実験結果の写真を図2に示す。

タミバロテンは合成レチノイドとして既に臨床応用されている薬剤である。図から明らかなように、血栓形成も効果的に抑制され、血管内面は大変平滑であった。

当グループでは、継続して、医療用接着剤に関する研究を遂行している。反応性を高めたクエン酸誘導体と、生体高分子を組み合わせたものである。アルデヒド系やフィブリン系の従来の接着剤では、高強度と高安全性を兼ね備えることができなかったが、本研究ではそれを実現することができた[2]。

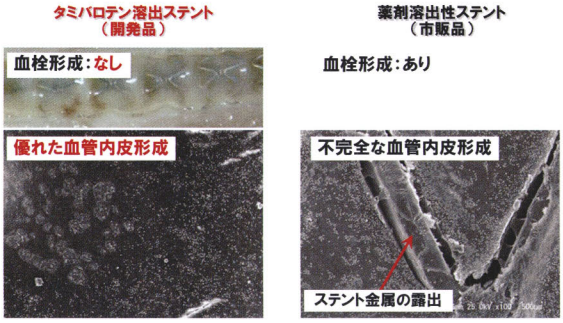


図2 開発されたタミバロテン溶出ステントを留置したときの血管内皮

3-3 センサー細胞の構築と応用

一方、先端医療材料グループでは、細胞機能を直接コントロールして、極めて斬新なセンサー細胞が作られた（図3）。細胞は大変秩序立った機能を発揮するいわば超精密機能ユニットである。大変敏感に環境変化をキャッチして、その機能を変化させることができる。

細胞を大変敏感なセンサーとして利用するために、環境変化に応答して蛍光発光するタンパク質を発現する遺伝子を組み込んだセンサー細胞が作られた。

具体的には、タンパク質の遺伝子を連結して細胞に導入した。この細胞はDNAを切断する薬物（エトポシド）に対して感度良く応答し、従来法に比べ約50倍程度、高感度だった[3]。この細胞は、周りの環境変化によって細胞が発光することから、薬物やナノ材料の毒性試験には好適である。すなわち量子ドットやナノ微粒子材料など次世代ナノテク材料の毒性の評価に極めて有望である。ナノレベルの材料が生体に及ぼす影響を正しく評価することは極めて重要であり、その結果を材料開発にフィードバックすることにより、より実用性の高いナノ材料へ繋げることができる。

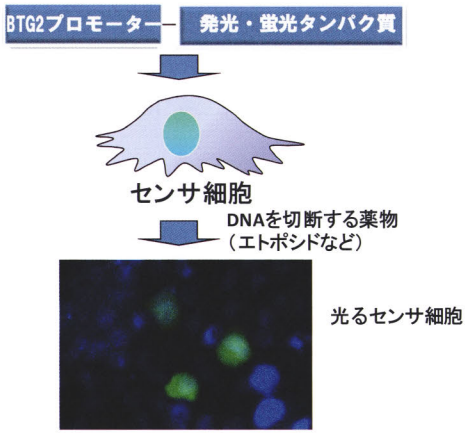


図3 センサー細胞が微量薬物を検知して発光する様子

3-4 糖特異的バイオオランジスタの構築

デバイスの構築においては、糖分子を特異的に捉える機能性分子としてフェニルボロン酸化合物を利用してトランジスタのゲート表面にナノ構造を構築し、糖分子の反応場を創製した（図4）[4,5]。

フェニルボロン酸は、グルコース分子と可逆的な共有結合を形成する事が知られている。すなわちグルコースが結合するとその親水性ゆえにゲルは膨潤する。グルコースとの結合を解離すると、ゲルは収縮する。すなわち、この刺激応答性高分子の体積相転移に伴うゲルの誘電率変化を利用して、中性分子であるグルコースを検出するバイオトランジスタを提案した。図5で示したように、グルコースの濃度に応答して電位応答が変化しているのが確認された。

フェニルボロン酸を利用した、シアル酸の検出への応用にも成功した（図6）[6]。すなわち自己組織化膜の末端にフェニルボロン酸基を導入し、糖鎖末端のシアル酸基を定量する新しいセンサーを開発した。糖鎖は、発生や分化などの様々な生命現象に深くかかわっている。なかでもシアル酸は、糖鎖中に最も高頻度に、かつ糖鎖末端に多く存在する分子であり、その密度や分布は、細胞の疾病（癌、転移、糖尿病、自己免疫病）と関係して変化することが知られている。

血液中のシアル酸の簡便な定量に大変効果的であると考えている。

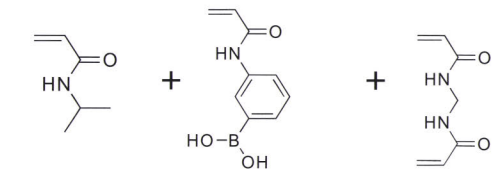


図4 糖に応答して体積を変化させるフェニルボロン酸ハイドロゲル

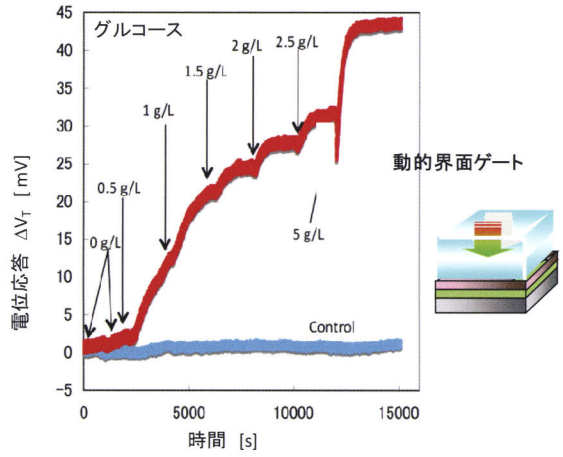


図5 フェニルボロン酸ハイドロゲルからなるバイオトランジスタのグルコース濃度応答挙動

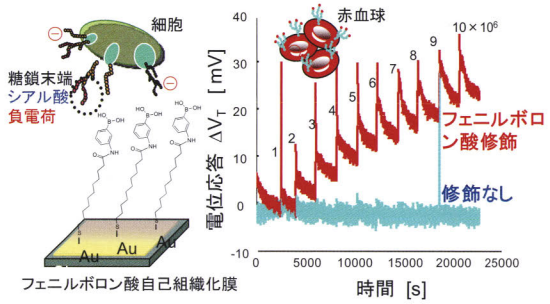


図6 自己組織化膜を用いた細胞表面シアル酸の検出

3-5 生体吸収性金属材料の生体内環境における分解特性制御

骨接合材などの金属製医療用デバイスの生体吸収化のために、マグネシウムおよびその合金の医療応用が期待されている。しかし、生体内におけるマグネシウムの分解挙動や生体適合性に関する知見が不足しており、その制御法も確立されていない。疑似体液中におけるマグネシウムの分解特性を調べたところ、表面にリン酸カルシウムが析出し、これにより分解速度が低下することが明らかになった（図 7）[7]。そこで、表面処理（陽極酸化）によるリン酸カルシウム析出制御を検討した。陽極酸化処理条件により、多孔質および平滑表面が形成され、この表面形態により疑似体液中のリン酸カルシウム析出挙動が異なることを明らかにした（図 8）[8]。本処理により、生体内での分解特性制御が可能であることに加え、骨形成の促進も期待される。

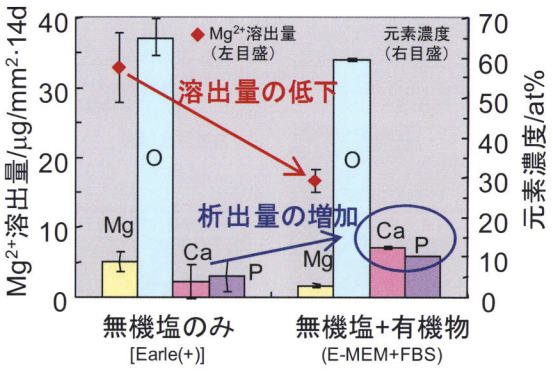


図 7 疑似体液浸漬後の試料表面の元素濃度

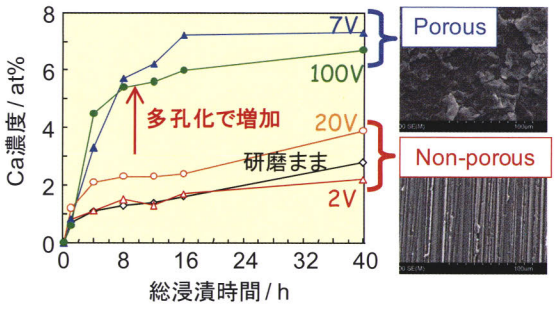


図8 疑似体液浸漬後の陽極酸化試料表面のCa濃度の経時変化

3-6 コラーゲンと生分解性高分子を用いた組織再生用足場材料に関する研究

高分子を用いた研究においても大きな成果が得られた。高分子生体材料グループでは、生分解性高分子材料と生体組織を形成している前述のコラーゲンとを混み合わせた生体組織再生用の複合材料が開発された（図 9）。軟骨などの再生に極めて有効であることが明らかにされた（図 10）。乳酸-グリコール酸のみならず、様々な高分子への拡張した研究も進展している[9]。

また、このようなマトリックス材料の研究において、幹細胞の分化コントロールに関する研究も遂行された。材料が構築する環境因子が細胞分化にどのように影響するか調べることにより、新しい生体機能材料開発へ繋がる可能性がある。

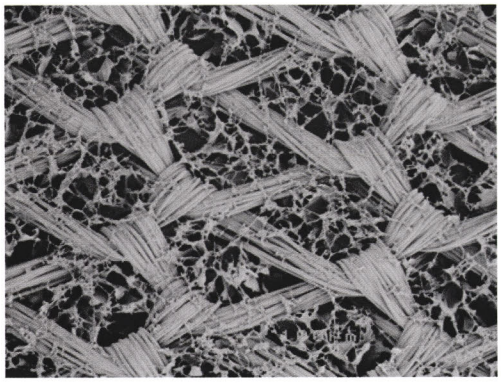


図9 生分解性乳酸—グリコール酸共重合体とコラーゲンを複合化させた足場材料

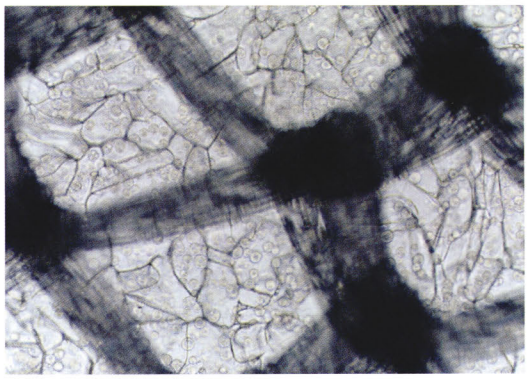


図10 合成された足場材料表面に接着した細胞

3-7 生体の高次構造利用した再生角膜用足場材料に関する研究

高次機能生体材料グループでは、超高圧下での脱細胞技術を用いて、角膜の再生に関する研究を遂行させた[10]。

生体組織は細胞が細胞外マトリックスとともに構造化して形成されている。超高圧処理によって細胞を脱落させた細胞外マトリックスは、いわば生体が有していたときとかなり類似した構造を維持していると考えられる。これに細胞を播種して適用すれば優れた再生に結びつくと考えられる。図 11 で示したように、すでにウサギを用いた動物実験においても、その有用性は確認されている。

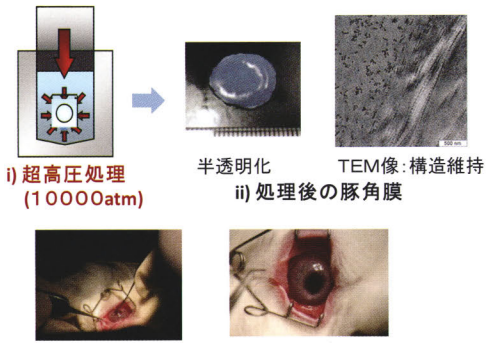


図11 超高圧処理に脱細胞技術を利用した角膜の再生

3-8 高分子薄膜のナノ構造制御によるバイオイナート表面の開発

当グループでは、固体表面へ、連鎖長の揃った高分子を密度をコントロールしながら固定化する高分子ブラシに関する研究を遂行している[11]。これは、固体表面に高分子重合開始剤を固定化し、そこから高分子の重合を起こさせる。固体表面への高分子の固定化に関しては、密度のコントロールが大変困難であった。本手法を用いることにより、それを克服することができる。

図 12 にも、PHIEMA のブラシ表面の細胞接着性を評価した結果を示した。密度を高く PHEMA を固定化すると細胞は全く接着しなくなった。また、水溶性の他の高分子を用いても同様の結果が得られた。

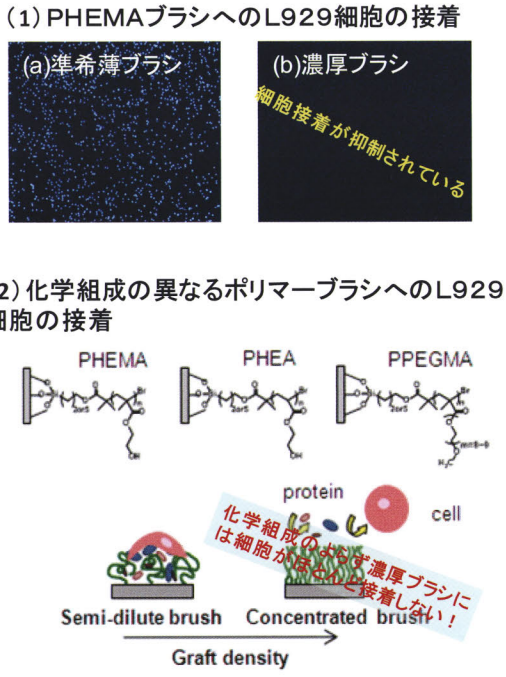


図12 高分子ブラシの構築と生体適合性

血液適合性を含めて生体適合性を発現するには数多くのアプローチが行われてきたが、本手法では、バルクの材料の性質を維持しながら適合性を付与できる可能性がある。すなわち、人工臓器の表面に固定できれば、長期間、生体適合性を維持できると考えられる。

3-9 スマートポリマーによる薬物ターゲティングに関する研究

スマートポリマーは様々な物理的、化学的刺激に応答してその性質を大きく変化させる材料である。複合化生体材料グループではその中でも典型的なポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)（PIPAAm と略す）をベースにした新規な構造を有するポリマーを設計・合成し、バイオマテリアルとしての応用を検討した。

刺激応答性高分子の設計により、コアに疎水性の核を、シェル部に血中安定性、ターゲティングを目的とした分子認識能、組織への親和性など複数の機能を同時に持たせた、高機能の高分子ミセル型薬物キャリアの設計に関する研究が行われた。PIPAAm は 32℃に LCST を有し、加温によって水溶液中で沈殿を形成する。さらに親水性、疎水性モノマーとの共重合によって、それぞれ LCST が高温、低温にシフトすることが知られている。

そこで、LCST の異なる連鎖を持つブロックコポリマーにおいては 2 段階の温度応答性を発揮すると予想された。図 2 にブロックコポリマーの集合体形成の模式図を示した[12]。

ガン治療には抗ガン剤の患部へのみの送達が期待され、多くのアプローチが行われてきている。中でも高分子の集合体からなる薬物キャリアが特に注目されており、本システムは局所加熱手法を用いることにより、抗ガン剤ターゲティングに応用できる。

4．今後の研究動向

生体材料センターは、第三期では、MANA のナノバイオ分野に所属し、生体機能材料ユニット、生体組織再生材料ユニットとして、生まれ変わり、研究が継続的に行われる。これまで示してきたように、継続的な研究によって臨床応用される可能性が高い材料も多い。

第三期でのナノバイオ領域では、自己の持つ自然治癒力を高め、病的部位を治していくという発想に基づき、細胞を用いず、材料そのものが半持続的に生体組織治癒効果を促す“マテリアルセラピー”を可能にする材料創出を目標に掲げた。設計された材料が薬剤のように効き目を発揮するものであり、これまでの研究を継続しつつ、新しいナノバイオ研究を開拓していく。

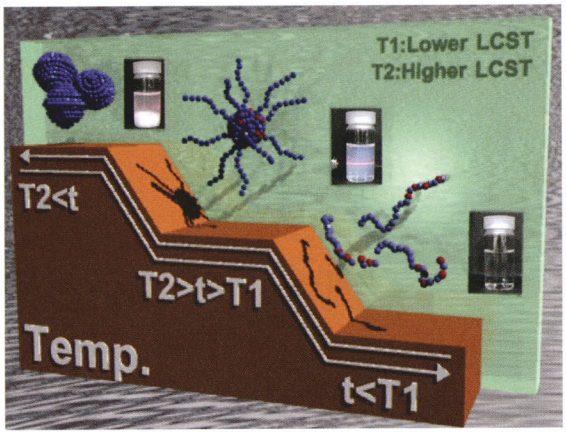


図13 2段階の温度応答瀬を発揮するスマートポリマーの会合挙動

再生医学との両輪になって、材料が主役となる診断・治療システムの構築を目指していく所存である。複雑化した社会において、医療を支える材料研究の重要性を常に意識しながら業務を推進することが極めて重要であるとメンバー全員が考えている。

参考文献

1) H. Maehara, T. Yoshii, I. Torigoe, Y. Kawasaki, Y. Sugata, M. Yuasa, M. Hirano, N. Mochizuki, M. Kikuchi, K. Shinomiya, A. Okawa: J. Ortho. Res. **28** (2010) 677.
2) T. Taguchi, H. Saito, M. Iwasashi, M. Sakane, N. Ochiai: J. Bioact. Compat. Polym., **24** (2009) 546.
3) A. Taniguchi: Biomaterials, **31** (2010) 5911.
4) A. Matsumoto, N. Sato, T. Sakata, K. Kataoka, Y. Miyahara: J. Sold State Electrochem., **13** (2009) 165.
5) A. Matsumoto, N. Sato, T. Sakata, R. Yoshida, K. Kataoka, Y. Miyahara: Adv. Mater. **21** (2009) 4372.
6) A. Matsumoto, N. Sato, H. Cabral, K. Kataoka, Y. Miyahara: J. Am. Chem. Soc., **131** (2009) 12022.
7) A. Yamamoto, S. Hiromoto: Mater. Sci. Eng. C, **29** (2009) 1559.
8) S. Hiromoto, T. Shishido, A. Yamamoto, N. Maruyama, H. Somekawa, T. Mukai:

Corrosion Sci., **50** (2008) 2906.
9) Y. G. Ko, N., T. Tateishi, G. Chen: J. Biomed. Mater. Res. Part B, **93** (2010) 341.
10) S. Sasaki, S. Funamoto, Y. Hashimoto, T. Kimura, T. Honda, S. Hattori, H.Kobayashi, A. Kishida, M. Mochizuki: Molecular Vision, **15** (2009) 2022.
11) C. Yoshikawa,Y. Hashimoto, S. Hattori, T. Honda, K. Zhang, D. Terada, A. Kishida, Y. Tsujii, H. Kobayashi: Chem. Lett. **39** (2010) 142
12) Y. Kotsuchibashi, M. Ebara, K. Yamamoto, T. Aoyagi: J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **48** (2010) 4393.

生体材料研究萌芽ラボの５年

―ナノ加工を駆使した在宅・ベッドサイドPOCTデバイスの開発―

萌芽ラボ長　青柳 隆夫、ナノバイオデバイスグループ　グループ長　堀池 靖浩

１．目的

近年、μTASやLab-on-a-chipと呼ばれる分野の発展は目覚ましい。これは、従来の大規模な化学分析の個々の機能をダウンスケールし、リアクタ、分離コラム、流体処理、検出器などを一つのチップに機能的に集積化する技術である。その結果、少量の異なる試薬を用いて様々な化学反応を起こさせ、高速に検出することができる。マイクロ流体チップの研究・開発の報告は年毎に増加の一途を辿っており、その出口は医療チップに向けられ、特にPOCTデバイス開発が盛んである。そこで本研究は、在宅やベッドサイドで高速・正確に診断できるバイオチップの開発を目的とする。

２．研究成果

2-1 ヘルスケアチップ

我が国の急速な高齢化による医療費の国家予算を圧迫する状況を鑑み、日頃の疾病に対する予防が大切であり、在宅で診断可能なヘルスケアチップを開発した。

在宅を目指し、150μm径のSUS管から無痛針を作り、ディスプレイを見ながら自分で採血できるようにした。図1(a)は採取した6μLの全血を無痛針の方向を中心として遠心分離し、その血漿からpH、Na^+、K^+、グルコース、尿素窒素を電気化学的に測定するチップである。(b)は尿素測定を基に尿素窒素を測定する。

図2(a)は、中性脂肪、トータルコレステロール、HDLを比色法により測定するチップを示す[2]。3層構造であり、液は上層から下層へ遠心力で移動させる。ここで、試薬:血漿＝50～100:1の血漿と2種の試薬を正確に秤量する。更に、秤量された試薬と血漿をジグザグ流路を用いて混合した。電気化学法チップと比色法チップの自動測定装置を開発した。(b)は比色法チップの計測機構部分の写真を示す。検査会社の測定と1:1の相関が得られた。

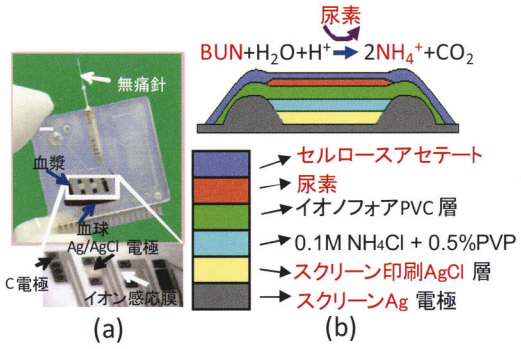


図1 (a)電気化学法診断チップ、(b)尿素窒素センサ

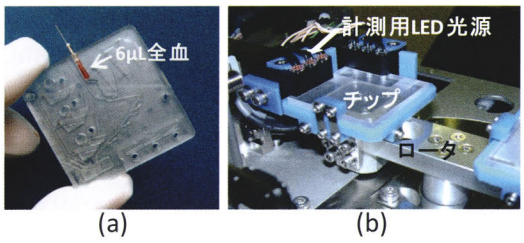


図2 (a)比色法診断チップ、(b)計測部

2-2 ナノギャップ捕捉DNAとのハイブリダイゼーションによる感染症診断チップ

最近の豚インフル蔓延にも示されるように早期の罹患の有無のチェックが重要である。多くはウイルス由来であり、細胞破砕後にターゲットDNAの抽出とプローブDNAのハイブリにより感染を診断するチップを開発した[3]。

図3はチップ構造を示し、上層のSi層にY字状流路が設けられ、DNAの洗浄を行う。その際、図4の溶出工程に示すように、Y字状流路にまずSiマイクロピラーを作製し、原子層堆積法(ALD)でAl_2O_3膜を覆う。このゼータ電位は酸性では正、アルカリでは負になり、DNA

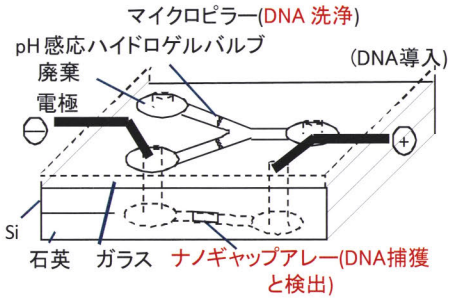


図3 ナノギャップDNA捕捉感染症診断チップ

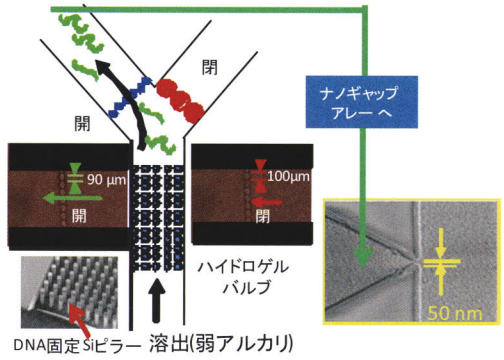


図4 DNAのSiピラーで固定・洗浄後、ナノギャップアレーで捕捉・伸長

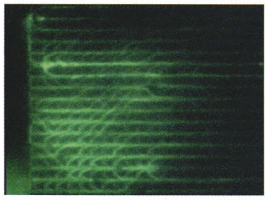


図5 伸長した一本鎖DNAにプローブDNAがハイブリした蛍光発光

は負電位なので酸性液で DNA を Al_2O_3 膜表面に付着させる。更に、その下流に pH 応答ハイドロゲルバルブを形成し、酸性液で洗浄後、アルカリ液に切り換え DNA を脱着させ、下層の石英板に形成した 816 個のナノギャップアレーに移動させる。上層から移動した DNA は電気泳動でギャップで捕捉され、直線状又はギャップを跨いで伸長される。ここで、破砕後の DNA は二本鎖であるが、この捕捉過程でイオン流により生じたジュール加熱で一本鎖に変性したことを発見した。その証拠は、ターゲット DNA の一部の配列を有する DNA を入れると、図 5 に示すように、ハイブリが起こったことである。この結果、感染が本チップで迅速に検査できる。

2-3 ナノ液滴イムノアッセイ

生活環境の劣化に対して、アレルギー、ホルモンなどの異常を網羅的に診断するため、流路内に液滴（ドロップレット）を形成し、ナノ L のリアクタ内で ELISA 法によるイムノアッセイチップを開発した。

図 6 は流路構成を示す。SOI 基板を用い、PDMS に転写する。主流路には油を導入し、その流路に垂直に 3 本のナノピラーが設けられたノズルアセンブリ、液滴群を分離するため空気を挿入するスペーサ、発色剤導入用ノズル、そしてインキュベーション/混合流路が下流方向に接続されている。抗体をタンパク質 G がコートされたビーズに担持させ、抗原と反応させ、

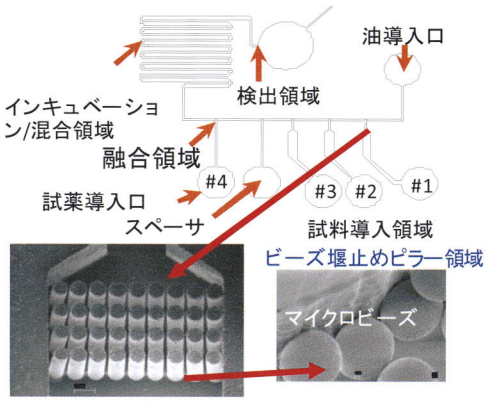


図6 ナノ液滴リアクタを用いたイムノアッセイ

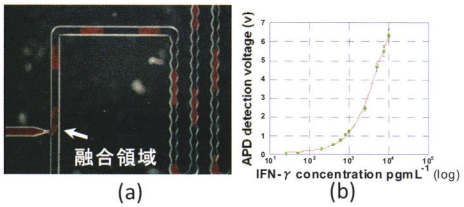


図7 (a)溶出液と発色剤の融合・混合、(b)INF-γの検量線

酵素結合抗体でサンドイッチさせる。これをビーズから外し、ビーズをナノピラーで堰き止め、溶出液の液滴を主流路内に生成し、融合領域で発色剤と反応させ、混合し、検出領域で蛍光をアバランシェ光ダイオードで検出する。図 7(a) は発色剤との融合と混合の変化を示す。蛇腹形状の流路を十重に折り曲げ、その結果 99.5%の混合率を達成した。(b)は INF-γ の検出の一例を示し、pg/L の感度で 3 桁の検出能力が得られた。

3．今後の研究動向

採血ベースの POCT デバイスは正確ではあるが、医師主導等のバリアが高く、尿や唾液の検体などを用い、無侵襲に疾病マーカの診断可能な、低コストデバイスの開発に向う。

参考文献

1) C. Chang, H. Ogawa, A. Oki, M. Takai, M. Nagai, H. Hisamoto and Y. Horiike：Jpn. J. Appl. Phys **45[5A]** (2006) 4241-4247.
2) Y. Horiike, H. Ogawa, M. Nagai, H. Koda, C. H. Chang, H. Shingi, M,Takai, Y. Morimoto：TRANSDUCERS. 07 EUROSENSORS XXI OF TECHNICAL PAPERS 1 (2007) 347-350.
3) S.Hashioka, R. Ogawa, Y. Horiike：Jpn. J. Appl. Phys., **46[4B]** (2007) 2775-2780.

環境・エネルギー材料領域

環境・エネルギー材料領域の５年

―ナノテクノロジーを活用した基礎研究、産業界との密接な連携による迅速な成果活用―

領域コーディネーター　長井 寿

１．はじめに

NIMS は第二期中期計画（2006～2010 年度）において、材料基礎研究として革新的なシーズを生み出すために、この領域を設定し、超耐熱材料、燃料電池材料、超伝導材料、光触媒材料、新構造材料について、研究センターを設置しプロジェクト研究を進めた。

さらに 2009 年度より次世代太陽電池材料センターもスタートさせた。同時に、LED 蛍光体、全固体リチウム二次電池、白金族金属材料、発電用熱電材料の研究プロジェクトも開始した。

革新的なシーズを生み出すためには、ナノテクノロジーを活用し、元素戦略の立場に立って、常に基礎に立ち返る研究姿勢が求められる。また、基礎シーズを確実に「使われてこそ材料」とするためには、実験室規模での研究と企業開発研究を有効に橋渡しすることが不可欠である。

NIMS では、物質創製、解析、計算を結合する基礎ポテンシャルがあり、さらに実用特性を評価できる試験技術を有している。これらを土台に、有力な民間企業との連携を研究段階から構築する戦略を本領域では採った。

また、社会情勢の変化に伴い急速に社会ニーズの重点が動くことを念頭に、内外の関係研究者等との対話を柔軟かつ系統的に進め、またその成果を有効に公表する姿勢を貫いた。

２．領域の組織構成

2-1 6 センター

1) 超耐熱材料センター：超高率複合発電、コジェネレーション、次世代ジェットエンジンなどに期待される高性能 Ni 基超合金をはじめ、各所の超耐熱材料や新コーティング材の開発・実用化を目指した。
2) 燃料電池材料センター：200～500℃で高伝導度を示す固体電解質、安価で高耐食性のセパレータ材料、および安価で高効率な水素製造用燃料改質触媒・水素分離用材料等の開発に取り組んだ。
3) 超伝導材料センター：新超伝導材料の探索、高温酸化物や先進金属系による高性能線材開発、高品質超伝導体単結晶合成と特性評価、SQUID 素子開発とその応用、強磁場超伝導磁石の開発・応用などを推進した。
4) 光触媒材料センター：可視光下で効率的に利用できる光触媒技術の確立を目指した。
5) 新構造材料センター：鉄鋼、Mg 合金、Al 合金、Ti 合金などの金属を対象に、これらの継ぎ手、耐食材料、耐熱材料、高比強度材料などの高性能化を目指した。
6) 次世代太陽電池センター：高エネルギー変換効率と低コストのために、光電変換機能解明、新規な電池構造創製、新たな電池材料創製などを目指した。

2-2 4 プロジェクト

1) LED 蛍光体プロジェクト：青色光励起下での高効率発光、高出力に対する耐久性、色彩再現性を目標に、中間色発行特性に優れた高機能蛍光体材料を目指した。
2) 全固体リチウム二次電池プロジェクト：高出力化、高エネルギー密度化の実現を、イオン伝導と電気化学の基礎から追求した。
3) 白金族金属材料プロジェクト：従来よりも少ない使用量でこれまで以上の特性を発現する白金族合金の開発を目指した。
4) 発電用熱電材料プロジェクト：熱電特性に及ぼす複合構造の効果を明らかにし、構造制御指針を検討した。

2-3 2 クラスター

共同して対応すべき重要課題へ柔軟に取り組むために、2009 年度より、研究組織所属を超えたクラスター活動を 30 名程度の規模で進めた。

1) 環境浄化材料クラスター：自然エネルギーを利用した環境浄化を目指し、無機材料にとどまらず有機材料を含めた新しい研究軸を検討した。
2) 構造材料国際クラスター：化石、原子力エネルギー材料、構造材料などを、安全、安心との結合、元素戦略に基づく展開などで、国際的に中核機能を形成することを検討し

た。

3．領域の成果

3-1 研究成果

別項で詳細な研究成果報告があるので、ここでは代表的な成果を紹介する。

1）地上ジェットエンジン試験に成功：Ni基単結晶超合金タービン翼

NIMSは世界最高性能を示す超耐熱Ni基超合金をいくつも開発してきたが、そのひとつを大型ジェットエンジンタービン翼に組み込むことに挑戦した。種々の材料評価試験に合格、タービン翼鋳造に成功し、ボーイング次世代型旅客機B787のエンジンに搭載されて、2011年以降商用飛行に運用されるものと期待されている。基礎研究を土台に、民間企業との密接な連携で最終製品化にまでたどり着いた成果と言える。

2）超高強度で壊れにくい1800メガパスカル級ボルトの開発に成功

まず鉄のナノ構造を制御し、高強度で破壊に強い素材開発というブレークスルーを実現した。さらに、加工技術に優れた個性ある企業と連携し、その素材をさらに改善しつつボルト成形に成功した。従来法高強度ボルトは脆いのに、開発ボルトは壊れ方がねばく、高い安全性を示している。我が国が資源有効利用度世界一を誇れる基礎研究成果である。

3）人工光合成の夢を開く可視光応答型光触媒の開発に成功

リン酸銀の水分解による酸素発生試験では、可視光下での量子収率はおよそ90%と驚異的な値を示す。端緒的だが夢を拡大する貴重な基礎研究成果である。今後、メカニズム解明などを通じて、可能性を拡大する。

3-2 関連活動

NIMSが取り組むべき「環境・エネルギー・資源」に関わる研究課題を検討するために、国内外の有識者と連携し、様々な活動を展開した。

1）動向調査および課題検討のための開かれた活動

－「これからの環境エネルギー材料に関わる懇談会（2008年1月16日）」：環境・エネルギーに関わる研究機関関係者と交流し、材料に対するニーズをまとめた。

－「環境エネルギー材料連続セミナー（2008年1月より20回開催）」：月例会として関連話題を絞って、NIMS内外の専門家による討議、意見交換を展開した。

2）情報発信活動

－「環境エネルギー材料研究展（2008年5月29,30日、東京ビッグサイト）：NIMS内外の80名の研究者が一堂に会し、それぞれが成果を展示することで、材料技術の環境への貢献をアピールした。

－「環境・エネルギー材料アウトルック－環境・エネルギーにむけた材料科学の構築（2008年9月発行）」：9章91頁のNIMS研究者執筆によるレビュー集をまとめ、NIMS内外の議論の発展に貢献した。

－「環境・エネルギー材料ハンドブック（2011年2月）」：オーム社から商業出版（著作権はNIMS）。A5判、859頁。ほぼNIMS職員による執筆で、広範な層の理解増進を狙う。

このような活動を通じて得られた情報は、新しい研究センターや研究プロジェクトの立ち上げの判断材料としても活用した。

4．おわりに

2009年には、文部科学省「ナノテクノロジーを活用した環境技術開発プログラム」に応募し採択された課題を実施するために、「ナノ材料科学環境拠点」が発足した。

さらに、政策的には2009年6月に、つくばイノベーションアリーナ（TIA）の構築が、産業技術総合研究所（AIST）、NIMS、筑波大学、日本経済団体連合会の四者によって合意され、2010年6月に閣議決定された新成長戦略において国家戦略プロジェクトの中に位置づけられた。「ナノ材料科学環境拠点」は、その産学官共同研究拠点としての重要性を認められ、2010年10月にTIA拠点活用プロジェクト（ナノグリーン領域の中核的プロジェクト）として登録された。

このように、環境・エネルギー材料については益々その重要性が叫ばれ、しかも、基礎研究に裏付けされた新シーズの迅速な創出が期待されている。それらの展開の基盤の多くは、この期の研究活動で形成されたものと言える。

超耐熱材料センターの５年
発電ガスタービン及びジェットエンジン用超耐熱材料の開発
―省エネルギーによる CO_2 排出削減への貢献をめざして―

センター長　原田 広史

１．超耐熱材料センターの研究目的と概要

地球温暖化抑制の観点から我が国が中期目標として掲げた“2020年において1990年比25%のCO_2削減”を達成するため、天然ガス複合発電やジェットエンジンなどに用いるガスタービン機関の熱効率向上に大きな期待が寄せられている。加えて、2011年3月11日の東日本大震災に伴って生じた福島第一原発事故が引き起こした電力危機に短・中期的に対応すべく、大容量で環境負荷の比較的小さい発電所用天然ガス複合発電や、地域や重要施設のエネルギーを安定供給できるガスタービンコジェネレーションへの期待が高まっている。

これらに用いるガスタービン機関の熱効率向上には、カルノーサイクルの頂点に位置するタービン入口ガス温度の上昇が有効であり、その実現に必要な超耐熱材料、なかでも最も現実的に効果を期待できる次世代Ni基超合金の研究開発に大きな期待が寄せられている。

超耐熱材料センターでは、第二期中期計画において、発電効率向上等によるCO_2削減への貢献を目的に、新世紀耐熱材料プロジェクト（第二期：2006-2010年度）[1]を行ってきた。その成果を、海外の最新技術とも比較しながら紹介する。他省庁や民間企業との協力によるこれらの材料の実用化研究の進展や、2006年6月にNIMSに設立されたロールス・ロイス航空宇宙材料センターの研究成果についても可能な範囲で紹介したい。

２．超耐熱材料への期待

2-1 天然ガス複合発電への適用

国内の総排出CO_2ガスの約30%は火力発電所から排出されている。図1に示すように火力発電には燃料によって石炭火力、石油火力、天然ガス複合発電火力の3種類があり、単位電力あたりのCO_2発生量は順に100:76:53程度の大きな差がある。従って、石炭火力を天然ガス複合発電火力にて代替すれば、効果的にCO_2の削減が可能である。再生可能エネルギーが電力の主要構成要素となるには長期の取り組みが必要とみられることから、今後10年間にCO_2排出増加に歯止めをかけ減少に転ずるには、石炭火力から天然ガス複合発電火力への転換が現実的で最も効果的な方法のひとつと考えられている。

現在天然ガス複合発電火力に用いられているガスタービンの燃焼温度は、普及型で1100～1300℃（熱効率は43～49%、HHV基準）、最新型で1500℃（熱効率約52%）である。図2に示すように、1500℃級の空冷タービン動翼基材であるNi基超合金の耐用温度980～1025℃（137MPaの応力にて1000hでクリープ破断する温度）を1100℃ま

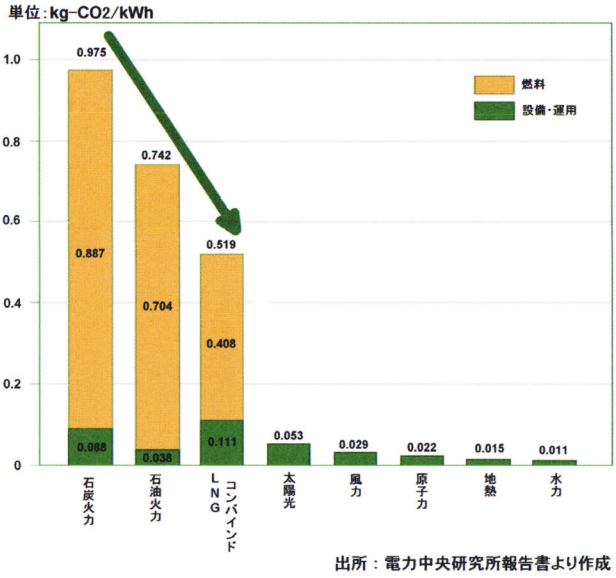


図1 発電方式別単位電力あたりのCO_2発生量

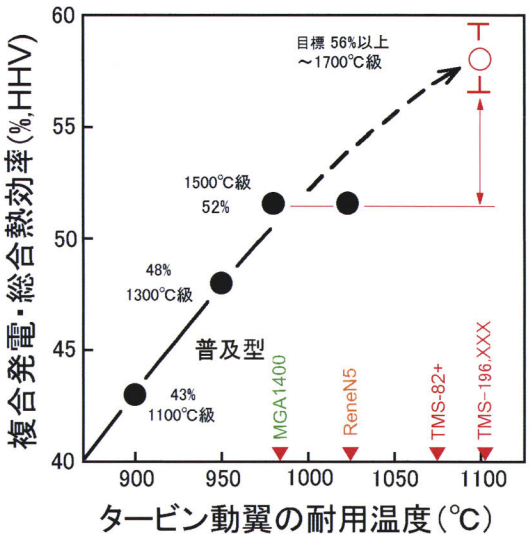


図2 タービン動翼材の耐用温度向上により期待される発電の熱効率向上

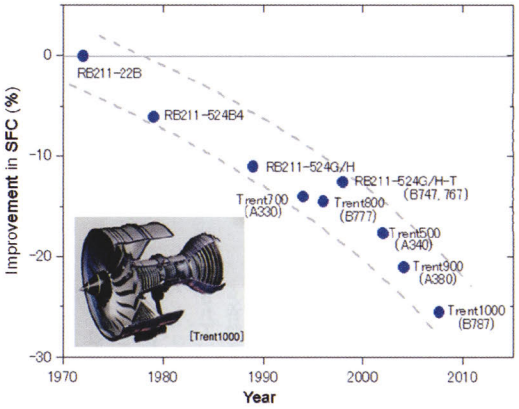


図3 ロールス・ロイス社の航空機エンジンの燃料消費効率改善の経緯

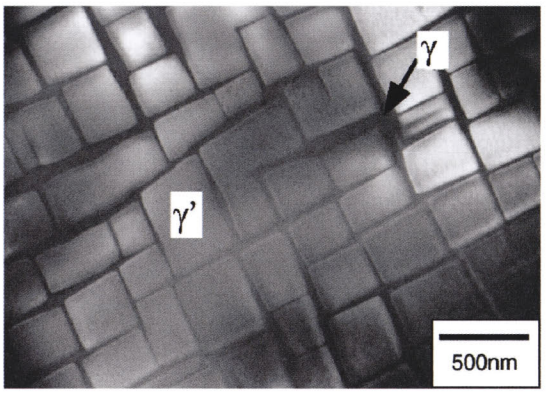


図4 Ni基超合金の典型的なミクロ組織

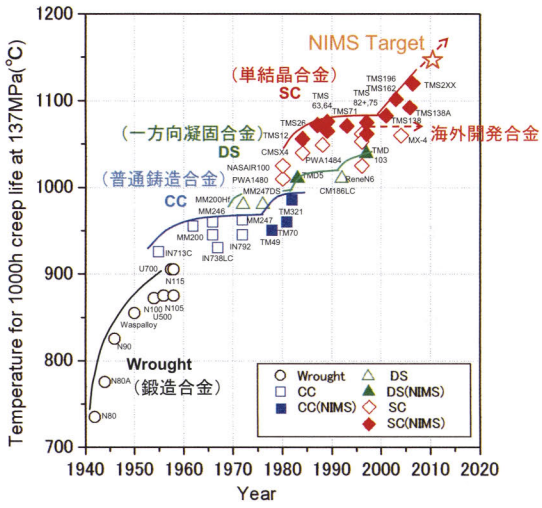


図5 Ni基単結晶合金の耐用温度向上の歴史[1)]

で向上させ、適合する遮熱コーティング（TBC: Thermal Barrier Coating）や冷却構造などをあわせ用いれば、燃焼ガス温度を1700℃まで向上させて熱効率を56%以上に向上させることが可能と考えられる。125-135万KWの石炭火力発電をこのような超高効率の天然ガス複合発電火力で代替すれば、1ヶ所で国内総排出の約0.4%、10～20ヶ所で4～8%のCO_2削減が見込める。さらに、石炭火力の発電効率の低い海外で普及できれば、大きな排出権取引も可能となると期待される。

2-2 ジェットエンジンへの適用

将来の航空機需要の伸びも考慮して、総排出量の1～2%前後とされる航空機エンジンからのCO_2排出についても、その削減のためいっそうの燃料消費効率（SFC: Specific Fuel Consumption）向上が必要になっている。航空機用エンジンの離陸時のタービン入口ガス温度は1500℃を超えているが、新機種に搭載される次世代エンジンでは、燃料消費効率向上のためさらなる高温化が必要となっており、高温タービン部材の耐用温度向上が求められている。因みに、2011年には250人乗り中型高効率機ボーイング787（B787）、2013年以降には中型高効率機エアバス350XWB（A350XWB）が順次就航予定であり、これら新機種開発にあわせて、米国GE、英国RR（ロールス・ロイス）にて高効率ジェットエンジンの開発が行われている。図3はRR社のエンジンのSFC改善の経緯を示したものである。

エンジンの燃料消費効率向上は経済的にも重要である。例えば国内エアラインの年間の燃料費は一社で数千億円に達し、1%ポイントの効率向上でも百億円以上の節約になる。ジェットエンジン技術は、戦後日本が世界に遅れをとり、その影響が未だ色濃く残っている分野である。航空機産業の復権という観点からも、世界をリードする超耐熱材料の開発に期待が寄せられている。

このように海外国内で高性能タービン開発が活発化しており、それらを可能にするための最も重要なキーテクノロジーの一つとしてタービン翼をはじめとする高温タービン部材への期待が高まると同時に、材料への要求もますます過酷になっているのが現状である。なお、Ni基超合金タービン翼は前述のように、通常、遮熱コーティングを施し、内部から空冷あるいは蒸気冷却することによってメタル温度を調節し、融点以上の高温のガス流中で使用可能になっている。しかし冷却はそれ自体熱効率の低下要因となるので、基材である超合金の耐用温度をできる限り高くし、冷却量を最小にすることが常に求められる。

3．研究成果

3-1 タービン翼用Ni基超合金の開発

Ni基超合金は母相であるγ相（Ni固溶体）中に60-70vol%のγ'相（Ni_3Alを基本組成とするL1_2規則相）

表1 代表的なタービン翼用単結晶超合金の合金組成 (wt%, bal. Ni) [1]

Alloy	Alloy Composition													Genera tion	Organisation
	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	Nb	Ta	Hf	Re	C	B	Zr	Others	
PWA1480	5	10	−	4	5	1.5	−	12	−	−	−	−	−	−	1st	Pratt&Whitney
Rene'N4	8	9	2	6	3.7	4.2	0.5	4	−	−	−	−	−	−	1st	GE
CMSX-2	4.6	8	0.6	8	5.6	1	−	6	−	−	−	−	−	−	1st	Cannon Muskegon
TMS-6	−	9.2	−	8.7	5.3	−	−	10.4	−	−	−	−	−	−	1st	NIMS
PWA1484	10	5	2	6	5.6	−	−	9	−	3	−	−	−	−	2nd	Pratt&Whitney
Rene'N5	8	7	2	5	6.2	−	−	7	0.2	3	−	−	−	−	2nd	GE
CMSX-4	9	6.5	0.6	6	5.6	1	−	6.5	0.1	3	−	−	−	−	2nd	Cannon Muskegon
TMS-82+	7.8	4.9	1.9	8.7	5.3	0.5	−	6	0.1	2.4	−	−	−	−	2nd	NIMS
YH 61	1	7.1	0.8	8.8	5.1	−	0.8	8.9	0.25	1.4	0.07	0.02	−	−	2nd	Hitachi
Rene'N6	12.5	4.2	1.4	6	5.75	−	−	7.2	0.15	5.4	0.05	0.004	−	0.01Y	3rd	GE
CMSX-10	3	2	0.4	5	5.7	0.2	0.1	8	0.03	6	−	−	−	−	3rd	Cannon Muskegon
TMS-75	12	3	2	6	6	−	−	6	0.1	5	−	−	−	−	3rd	NIMS
MX-4/PW A1497	16.5	2	2.8	5.9	5.9	−	−	8.25	0.15	5.95	0.03	0.004	−	3Ru	4th	GE/P&W/NASA
MC-NG	<0.2	4	1	5	6	0.5	−	5	0.1	4	−	−	−	4Ru	4th	ONERA
TMS-138	5.8	3.2	2.8	5.9	5.9	−	−	5.6	0.1	5.0	−	−	−	2Ru	4th	NIMS
TMS-162	5.8	2.9	3.9	5.8	5.8	−	−	5.6	0.09	4.9	−	−	−	6Ru	5th	NIMS
TMS-196	5.6	4.6	2.4	5.0	5.6	−	−	5.6	0.1	6.4	−	−	−	5Ru	5th	NIMS

が整合析出したミクロ組織を有し、整合界面が転位の移動鋳造合金、一方向凝固合金、単結晶合金へと進化してきた。単結晶合金も、初期の第1世代合金から、レニウム（Re）を3wt%程度含む第2世代合金、Reを5-6wt%含む第3世代合金、ルテニウム（Ru）など貴金属を2-3wt%含む第4世代合金、貴金属を5-6wt%程度含む第5世代単結晶合金へと開発が進み、その間約100℃の耐用温度向上が得られている。代表的なタービン翼用Ni基単結晶超合金の組成を表1に示す。また図5には鍛造合金以来半世紀以上にわたる耐用温度向上の経緯を示す[1]。図中「目標」は新世紀耐熱材料プロジェクトにおける開発目標である。

最新の第4世代以降の単結晶超合金の開発は、米国GE社[2]、フランスONERA[3]や、国内では著者らの新世紀耐熱材料プロジェクト[1,4]で進められてきた。貴金属元素の添加により、第3世代単結晶合金で問題点となっている組織安定性を向上させ、それによる高温長時間側でのクリープ強度向上を図っているのが第4世代合金の一般的な特徴である。新世紀耐熱材料プロジェクトでは、Ru添加による組織安定化とあわせて添加元素によるγ/γ'格子定数ミスフィットの調節を行って、整合界面のミスフィット転位網を微細化するという方法で、耐用温度1080℃の第4世代合金TMS-138[4]を開発したが、これを発展させて耐用温度1100℃の世界初の第5世代合金TMS-162、TMS-196[5-7]、さらには耐用温度1120℃を達成し、いっそうの向上を目指して研究が進められている。

図6はクリープ試験中に生じたTMS-138のミクロ組織を示したものである。立方体状であったγ'析出物が応力軸に垂直な方向に連結して板状組織（いわゆるラフト組

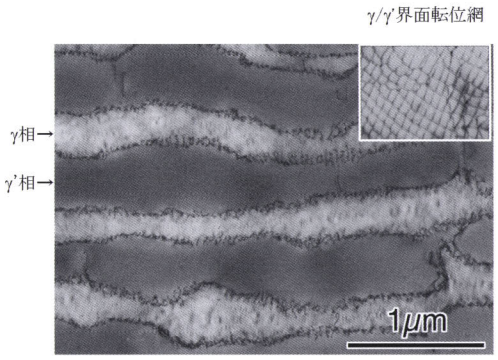


図6 高温クリープ中にNi基超合金のγ/γ'整合界面に形成されたミスフィット転位網[4,5]

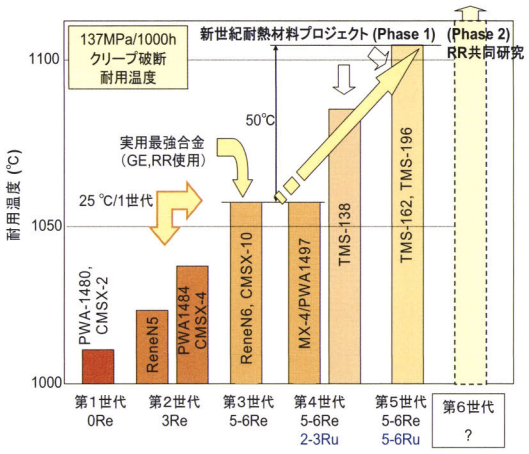


図7 各世代の単結晶超合金の耐用温度比較[1]

織）を形成し、γ/γ’界面には微細な転位網が形成されている。転位の移動は材料の変形の素過程である。その転位が、界面にネットワークを形成することにより相互に拘束し、さらに新たに生成した可動転位が界面を横断することも妨げる効果によって優れたクリープ強度が得られる。界面転位間隔が小さくなるにつれてその効果は増し、クリープ強度が飛躍的に高くなる。このメカニズムを利用して開発されたのがNIMSの上記第4/5世代単結晶超合金である。代表的な単結晶超合金の耐用温度を世代別に比較したのが図7であり、第4/5世代合金の優位は明らかである。MX-4またはPWA1497と呼ばれる合金は、GE、P&Wなどが共同開発した第4世代合金であるが、界面転位間隔が大きいため1000℃以上の高温のクリープ強度は第3世代合金と同等レベルまで低下する。

第4世代合金TMS-138については、国内のジェットエンジンメーカーとの協力で、経済産業省の超音速エンジンプロジェクトの高温高圧タービン翼材としての実機試験が短時間ではあるが成功裏におこなわれ、その成果を生かして小型エコエンジンへの実用化が検討されている。また第5世代合金の国内、海外のジェットエンジンメーカー等での実用化も今後期待されるところである。

第4、第5世代合金は、クリープ強度だけでなく、空冷翼の使用環境を模擬したOut-of-Phaseの熱疲労強度にも優れることが新世紀耐熱材料プロジェクトにおいて示された[7]。またTMS-196は、第4、第5世代合金の問題点であった耐酸化性の点でも、第2世代と同等程度の良好な特性を有することが明らかとなり、バランスのよい第5世代合金として実用化が期待されている[6,7]。

3-2 コーティング材の開発

高圧タービンブレードに遮熱コーティングを施して空冷（あるいは蒸気冷却）して用いる際、基材Ni基超合金とボンドコート材（金属）、トップコート材（セラミック）の相互の適合性が重要である。特に近年の高温化のため、基材とボンドコート材の相互拡散による組織劣化、強度劣化が重要な問題となっている。その解決のためEQ（Equilibrium）コーティングという新しい概念のボンドコート材が川岸らにより開発された[8,9]。これはγ’相などをベースに、耐酸化性に優れかつ基材と熱力学平衡するように設計した金属をコーティング材として用いるもので、図10に示すように高温で長時間加熱しても相互拡散をほとんど生じないため、ミクロ組織が安定に保たれ、強度劣化を生じないのが特徴である。今後燃焼ガス温度向上を背景に遮熱コーティング等に広い実用化が期待されている。

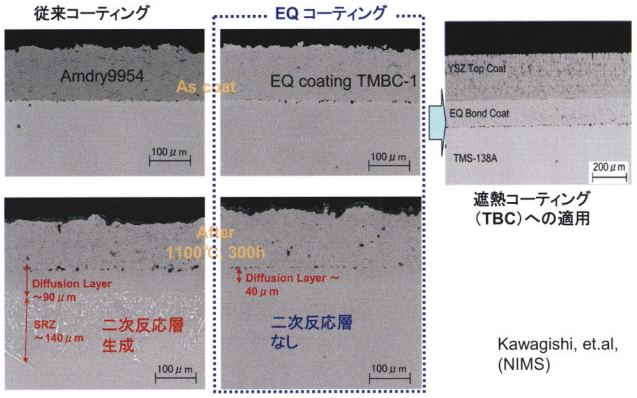


図10 高温でも基材の組織劣化を生じないEQコーティング（熱力学平衡コーティング）[8,9]

3-3 タービンディスク材の開発

ジェットエンジンや発電ガスタービンの熱効率向上のためには、タービン翼だけでなくタービン翼を装着するタービンディスクの耐用温度向上が必須である。タービンディスクは、優れたクリープ強度、疲労強度、破壊靭性などが要求される重要部材であり、鍛造製品が用いられる。

図11にタービンディスク材の耐用温度向上の歴史を示す。合金元素添加による固溶強化やγ’体積率の増大によって耐熱性向上が図られてきた[10]。従来、鍛造-鋳造プロセス（C&W）ではU720Li合金が限界とされており、それ以上の高強度のものは粉末冶金（P/M）プロセスが必要とされて来たが、異物混入などに対する高度の品質管理が要求され、高コストになるという問題があった。そこで、U720Liの耐用温度を50℃上回るNi-Co基鍛造超合金（TMW合金）の開発を行なった。

TMW合金は、Ni基超合金とCo基合金を融合するという革新的な概念（図12）により、高強度と優れた鍛造性を両立すべく設計された合金で、小規模（～100kg）の鋳造－鍛造プロセスでの比較において、U720Liの耐用温度を50℃

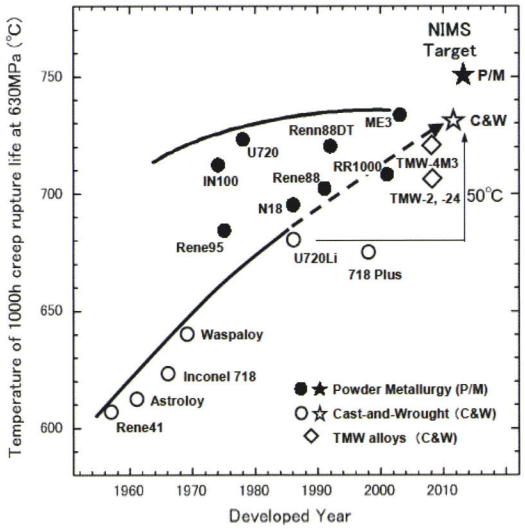


図11 タービンディスク合金の耐用温度向上の歴史（TMWはNIMS開発の鋳造-鍛造合金）[10]

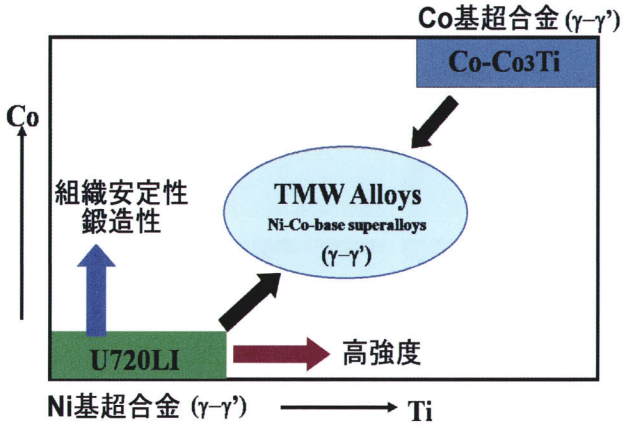


図12 Ni-Co鍛造超合金（TMW合金）の設計コンセプト[10,12]

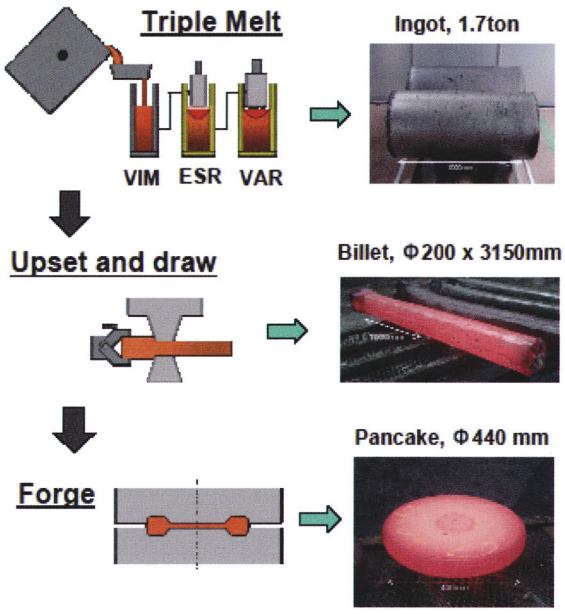


図13 開発Ni-Co基超合金（TMW合金）を用いた実用スケール440mm径のパンケーキの製造（三菱マテリアル）[10]

上回り、P/M 材に匹敵する耐熱性を示した[11]。合金組成を表 2 に示す。これらの合金の実用化には、商用の大型プロセスによる試作と特性の実証が不可欠である。そこで、NEDO エネルギー使用合理化プロジェクトとして三菱マテリアル（桶川）と協力して大型製造技術開発を行った。トン級の大型溶解に始まるトリプルメルト（真空誘導溶解→エレクトロスラグ再溶解→真空アーク再溶解）を行った後、TMW 合金に適した鍛造過程を経て、成分の偏析や製造プロセス中の割れなどの問題を生じず、結晶粒径 10 μm の均質な微細組織を有する実用スケール（直径 440 mm）の摸擬タービンディスクの試作に成功した（図 13）。

この摸擬ディスク材の高温特性をクリープ試験により評価したところ、0.2%クリープ耐用温度にて既存の U720Li 合金より 58-76℃高く（図 14）、最新の P/M 材と同等以上の耐用温度を有する可能性が示された。また、疲労特性、クラック進展速度などの特性の点でも U720Li 合金と同等以上の優れた特性を有することが確認された[10,12,13]。

開発合金の実用化には、特性データベースをさらに充実させる必要があり、そのためにエンジンメーカーなど国内はもちろん海外の民間企業等との連携も深めつつ研究を進めていく計画である。航空エンジンや発電ガスタービンの高温タービンディスクに国産の材料が使われれば、我が国初めてのこととなり、熱効率向上による CO_2 削減の効果も

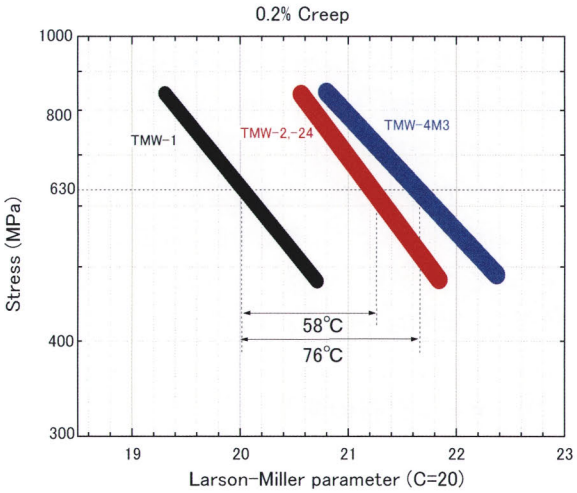


図14 開発合金（TMW）と既存合金（U720Li）の0.2%クリープ耐用温度の比較[10,12]

表2 既存合金U720Li及び開発合金（TMW）の公称組成(wt%, 残Ni)とγ'量[11,12]

Alloy	Cr	Co	Mo	W	Ti	Al	C	B	Zr	γ'vf
U720Li	16.0	15.0	3.0	1.25	5.0	2.5	0.025	0.018	0.03	45
TMW-2	14.4	21.8	2.7	1.10	6.2	2.25	0.023	0.015	0.033	48.7
TMW-24	13.8	25.0	2.6	1.1	5.6	2.2	0.015	0.015	0.03	45
TMW-3	16.5	23.3	3.1	1.2	5.1	1.9	0.026	0.018	0.022	40
TMW-4	14.9	26.2	2.8	1.1	6.1	1.9	0.014	0.017	0.019	45
TMW-4M3	13.5	25.0	2.8	1.2	6.2	2.3	0.015	0.015	0.03	49.5

γ'vf : Volume fraction of γ' at 760℃

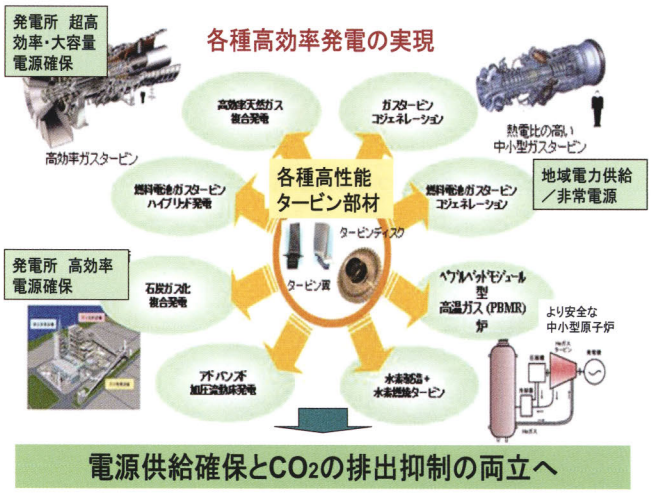


図15 高温部材の広範な適用の可能性（発電用途）

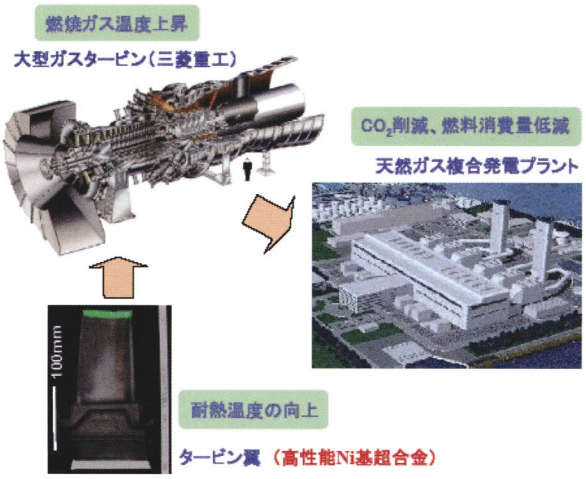


図16 高性能Ni基単結晶合金の天然ガス複合発電用大型ガスタービン翼への実用化研究

併せて、極めて意義のある技術的成果となるものと期待されている。

タービンディスクのような鍛造超合金をコストパフォーマンス良く製造するためには、大型の型鍛造プレスが不可欠である。国内においても2012年度、5万トン級の大型鍛造プレスが設置されることとなり、本開発合金の実用化により、これまで困難であった国産ジェットエンジン開発や、1700℃級ガスタービンのいっそうの高効率化など、国際競争力強化に役立つものと期待されている。

図15はNi基超合金など高温部材の適用の可能性を示すものである。ガスタービン設計者との協力により、耐用温度の高い開発材料を広範に適用していくことにより、いっそうのCO_2削減効果が期待される。

3-4 材料設計解析

以上のような材料開発にあたって基礎となる材料設計法の開発、組織・構造解析についても積極的に研究を行った。誌面の都合で詳細を省略するが、超合金の設計に関しては、多元系のNi基超合金について任意の温度、応力における、組織、特性予測を行う合金設計プログラム[14]の精度向上を図り、これを用いて効果的に新合金開発を行った。

組織予測などシミュレーションの観点からは、世界ではじめて多元系Ni基超合金を取り扱うPhase-Field法によるシミュレーションを可能にするなど[15]世界をリードする一連の研究成果を発表した。さらに、実機で使用された超合金部材についてアトムプローブにより解析して微量元素の粒界偏析挙動を解明した[16]。

新たに、ジェットエンジンのシステムシミュレーションソフトと材料設計ソフトを融合させた“バーチャルジェットエンジン”の原型ソフトを開発した[17]。新材料を実用化するにあたり、その熱効率向上効果や材料の信頼性を事前に評価することで、実用化を促進することが期待されている。

4．企業との連携による実用化研究

4-1 発電用1700℃大型ガスタービン

天然ガス複合発電は現行の火力発電として最も効率が高くCO_2排出量の少ない方式である。現行のタービン入口ガス温度は最高1500℃で熱効率は52%（HHV基準）であるが、これを1700℃にすると熱効率は56-60%に向上し、熱効率56%の発電所で従来の石炭火力発電所10−20基を代替することによって国内総排出CO_2の約4−8%が削減可能と試算されている。1700℃大型ガスタービンの実現させるための要素研究が2004年以降、文部科学省/NIMSと資源エネルギー庁/三菱重工業等の連携のもとで行われているが、実現へのキーとなるのがタービン動翼などの高温化技術である。当センターは第二期中期計画において、三菱重工と共同で、現行の合金に比べ低コストでクリープ強度と熱疲労強度の優れた単結晶合金を開発し、実機動翼を試作した（図16）。2015年以降の実用化を目標に、NEDO省エネプロジェクト（2010−12年度）として引続き研究開発を進めている。

4-2 コジェネ用中小型発電ガスタービン

ガスタービン発電装置の排出ガスに含まれる熱を排熱回収ボイラで回収して蒸気を発生させ、電力と熱（蒸気や熱水）を併給するコージェネレーション（熱電併給）システムは工場や事務所ビル、ホテル、病院、地域冷暖房などで導入が進んでおり、大震災を機に非常用電源として注目を集めている。そこに用いる中小型ガスタービンにおいても、発電効率を向上して電力比率を向上させるためにタービン翼の耐熱性向上が重要な課題となっている。当センターと川崎重工は、共同で開発した合金で小型タービン動翼を鋳造してエンジンに組み込み、実機運転試験に成功した（図17）。

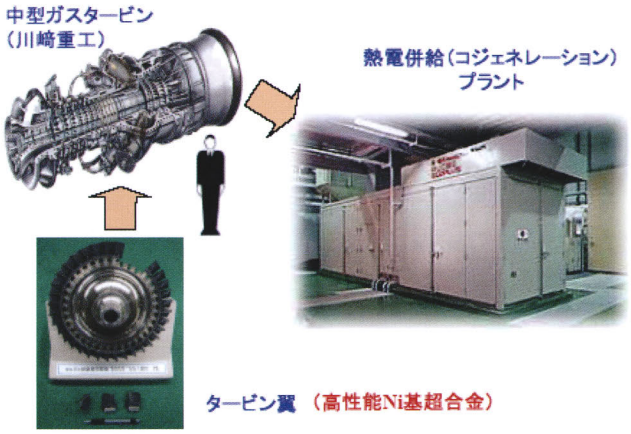


図17 高性能Ni基単結晶合金のコジェネレーション用中型ガスタービン翼への実用化研究

4-3 航空機用大型エンジン

民間航空機エンジン開発の重要な課題は燃料消費率（SFC）の改善である。エアラインでの燃料費は、全ての費用の約10%の割合を占め、運行費用の中では約30%の割合を占める。したがって、SFC改善は、CO_2削減・地球温暖化防止のために重要であると共に、特に運航費用低減の観点から非常に重要な課題である。NIMSは研究拠点としてロールス・ロイス航空宇宙材料センターを機構内に設立するとともに、同社と共同して、大型民間航空機用ジェットエンジンの最高温部（タービン翼）で使う耐熱性に優れたNi基単結晶超合金の開発を行った（図18）。現在、ボーイング787用エンジンでの2011年以降の実用化に向けて順調に研究が進められている。RR社の試算では、エンジンで最も高温にさらされるタービン翼の耐用温度を40℃上げるごとに燃料消費効率は1%程度向上し、これは太平洋を越える国際線で1機当たり年間100万ドルの運用コスト削減効果がある。従来、海外の開発材料が使用されてきた高温タービンブレードに国産技術を用いた材料が使用されれば我が国航空エンジン業界にとって初めてのこととなる。



図18 高性能Ni基単結晶合金の民間航空機用中・大型ジェットエンジン翼への実用化研究

4-4 ビジネスジェット用小型エンジン

今後の需要増大が期待されるビジネスジェットなどの小型機の特性向上には、燃料消費効率改善と共に、“シンプル構造”による軽量化が重要となる。これを実現するためには、タービン回りの冷却構造の簡素化が不可欠であり、その材料の耐用温度向上が要求されている。NIMSは㈱本田技術研究所と共同で小型ジェットエンジン用耐熱合金の開発を進めている（図19）。

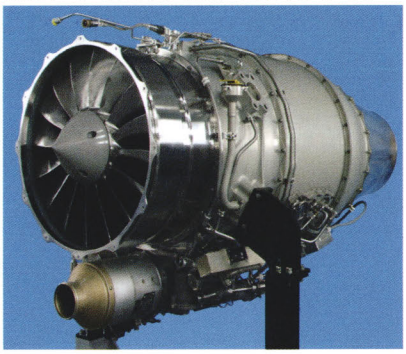


図19 Honda HF118ターボファンエンジン

4-5 事故調査

航空機エンジンの事故などに対して中立の立場で事故原因を究明し、同種事故の発生を防止にするため国土交通省の調査機関の事故調査に協力した。また、材料開発の立場から国内エアラインで実機使用され廃棄になったタービンブレードなどの高温高圧部材を調査して材料の劣化や損傷のメカニズムを調べ、より信頼性のある合金開発に役立てた。

5．今後の研究動向

2020年までに1990年比で25%のCO_2を削減するという我が国の中期目標を達成するために、ジェットエンジンや発電ガスタービン機関のいっそうの高効率化が求められている。加えて、福島第一原発事故が引き起こした電力危機に対応すべく、大容量で環境負荷の比較的小さい発電所用天然ガス複合発電や、地域や施設のエネルギーを供給するガスタービンコジェネレーションのいっそうの高効率化と早期導入への期待が高まっている。

これらに応えるべく、タービン入口ガス温度の上昇に必要な超耐熱材料、なかでも高温タービン部材の耐用温度向上のための研究を加速する必要がある。さらに、将来的には、現在用いられている空冷ガスタービンに代えて、無冷却の超高温タービンにて効率の大幅向上をめざす必要があり、Ni基超合金以外の超耐熱材料の探索・設計研究が必要である。

今後、新開発超合金部材が有効に利用されて、ジェットエンジンやガスタービンの高効率化による地球環境保全はもとより、大震災からの復興、国際競争力向上に大いに

寄与することを期待するものである。

参考文献

1) 原田広史、川岸京子、谷月峰、横川忠晴、藤岡順三：日本ガスタービン学会誌、**38**、No.2 (2010) 71.
2) K. S. O'hara, W. S. Walston, E. W. Ross and R. Darolia: U. S. Patent 5, 482, 789A (1996).
3) P. Caron: Superalloys 2000, Edited by T.M.Pollock, et. al. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), p.737.
4) J. X. Zhang, T. Murakumo, Y. Koizumi, T. Kobayashi, H. Harada, S. Masaki, JR: Mat. and Mat. Trans. A, **33A** (2002) 3741.
5) J. X. Zhang, J. C. Wang, H. Harada, Y. Koizumi: Acta Mater, **53** (2005) 4623.
6) 佐藤彰洋、原田広史、小林敏治、張建新、村雲岳郎、横川忠晴：日本金属学会誌、**70** (2006) 196.
7) A. Sato, H. Harada, A-C. Yeh, K. Kawagishi, T. Kobayashi, Y. Koizumi, T. Yokokawa, J. X. Zhang: Superalloys 2008, p.131.
8) 川岸京子、佐藤彰洋、松本一秀、小林敏治、原田広史、青木祥宏、荒井幹也：日本金属学会誌、**71** (2007) 226.
9) K. Kawagishi, A. Sato, H. Harada, JOM July (2008) 31.
10) 藤岡順三、谷 月峰、崔 傳勇、横川忠晴、小林敏治、原田広史、福田 正、三橋 章：日本ガスタービン学会誌、**38** (2010) 71.
11) Y. Gu, H. Harada, C. Cui, D. Ping, A. Sato, and J. Fujioka, Scripta Mater. **55** (2006) 815.
12) YF. Gu, T. Fukuda, C. Cui, H. Harada, A. Mitsuhashi, T. Yokokawa, J. Fujioka, Y. Koizumi, T. Kobayashi: Met. Mat. Trans. A, **40A** (2009) 3047.
13) 横川忠晴、谷 月峰、崔 傳勇、小泉裕、藤岡順三、原田広史、福田 正、三橋 章：日本金属学会誌、**74** (2010) 221.
14) T. Yokokawa, M. Osawa, K. Nishida, et. al: Scripta Mater, **49** (2003) 1041.
15) T. Kitashima, H. Harada: Acta. Mater, **57** (2009) 2020.
17) DH. Ping, YF. Gu, CY. Cui, et. al: Mat. Sci. Eng. A, **456** (2007) 99.
16) 北嶋具教、横川忠晴、福田雅文、原田広史：産業界におけるコンピュータシミュレーション (2010) 9.

燃料電池材料センターの５年

―使いやすい温度で長時間安定に作動する燃料電池を実現する材料の開発―

センター長　西村 睦

１．センターの目的

燃料電池の材料研究においては、既存の電解質と電極をベースにして耐久性改善、高エネルギー密度化および低コスト化を図るという取り組みが主流であったが、我々は問題の起こりにくい温度域（中低温）で安定して作動する燃料電池を実現するための新材料開発を目指した。材料の基礎に立ち返ってナノ領域の微細構造・界面構造を再検討することで、イオン伝導や触媒機能に与える影響などを精査するという基本姿勢の下、燃料電池を構成する主要部材および水素を製造するための材料の研究開発を行った。

２．活動概要

固体電解質・電極、セパレータ、水素を製造するための燃料改質触媒および水素を高純度化するための分離膜材料の４つをターゲットとして設定し、それぞれを担当するナノイオニクス材料、スタック材料、金属間化合物触媒および水素精製材料の４グループを設置した。定年制職員12人とポスドクなど総勢約50名でプロジェクトを開始した。

「中低温」と「基礎に立ち返ったナノ領域の検討」に加えて「元素戦略」の考え方も基本姿勢とした。これは、一般的な燃料電池や水素製造用材料には、白金（Pt）やルテニウム（Ru）、さらにはパラジウム（Pd）などの貴金属・希少元素が多く使用されているが、これらがコスト高の原因となり普及の大きな阻害要因になっているためである。我々は、Ruを用いずにPt量も大幅に低減した電極触媒、Niに代わって窒素（N）を利用した高耐食性セパレータ、貴金属を用いない改質触媒、Pd水素分離膜に代わるV合金水素分離膜などを研究開発対象として、それぞれ実用化に向けて大きな成果を得た。

文末に挙げた研究論文および通常の国内・国際会議における成果発表に加え、日本MRS学術シンポジウムにおいて当センターが中心となってセッションを企画して討論の場を設けた他、東京ビッグサイトで春に開催されるFC EXPOにも毎回参加して講演と展示を行った。

３．研究成果

3-1 固体電解質・電極材料

中低温（150-500℃）動作を可能にする燃料電池用材料（固体電解質・電極）の研究を推進するべく、固体電解質研究においては、300℃以上500℃以下の領域用に、酸化物材料を用いて、150℃以上300℃以下の領域用には、ハイブリッド材料を用いて、その可能性を検討し、それら固体電解質に適用可能な、新規高性能電極材料（アノード・カソード）の開発研究を実施した。

酸化物材料の研究では、ドープドセリア固体電解質の微細構造設計[1-5]と、この材料との間に機能性界面を創る可能性のある金属・セリア電極[例えば6]に関する研究を実施中である。

本グループでは、ドープドセリア焼結体中に、マイクロドメイン構造（数nmから数十nmの大きさ）が存在し、酸化物イオン伝導度と燃料電池出力特性に影響を与える[1,2]ことを見出し、さらに、このマイクロドメイン構造を、TEM-EELSを用いて詳細に解析した（図１）[4]。

図１の結果は、イオン伝導度が低い試料（図中のx=0.25）中に現れるマイクロドメイン内では、酸素欠陥の秩序化が増大していることを示している。

ドープドセリアは、他の酸化物固体電解質同様、既報の酸化物イオン伝導の活性化エネルギーに、多くの異なる値が存在する。その理由は、

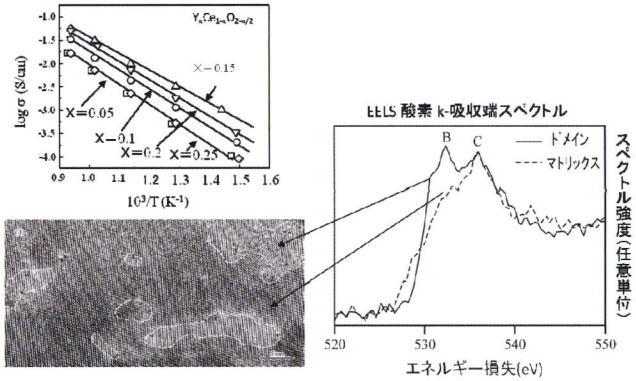


図1 Yドープセリア固体電解質から観察された固体電解質特性、マイクロドメイン構造及びTEM-EELS分析データ

固溶体粉末合成径路の違いにより、ドーパントのナノレベルにおける不均一性に差が生じ、それが、焼結体中に現れるマイクロドメインの大きさや分布を大きく変えるためと考察した。

よって、酸化物固体電解質の持てる能力を最大化し、長期安定性を確保する為には、電解質内や電極・電解質界面中の不均一構造の詳細な解析とシミュレーションを組み合わせ、妥当な欠陥構造を明らかにし、ナノ不均一構造がイオンの拡散現象に与える影響を評価したうえで、要求される特性を長期にわたり、発現させうる、微細構造を作成する必要がある。

欠陥構造シミュレーションの結果、マイクロドメイン内では、酸素欠陥の短距離秩序化が進行していること[5]、粒界、電極・電解質界面では、バルクとは異なる欠陥構造が安定になることなどが明らかになりつつある。

以上のデータをもとに、均一な組織を作成した例を図2に示す[3]。

常圧焼結法に比べ、パルス通電焼結法を用いて作成した均一な組織を有する試料では、大きな導電率の向上（図 2A）とカソード雰囲気からアノード雰囲気まで一定の導電率（図 2B）が観察され、組織制御による酸化物イオン伝導の向上が確認された。

ドープドセリアを燃料電池として活用するには、電極/電解質界面、電極内界面の大きな抵抗を低下させる必要がある。そこで、Pt-O-Ce結合を持つ $Pt\text{-}CeO_x$ 電極を作製し、まずは、高分子形燃料電池用カソードとして利用した。その結果、市販の電極を用いた場合より高い性能を示した（図 3）。また、アノードに用いた場合は、CO 被毒耐性の改善効果が確認された。現在、ドープドセリア燃料電池内の界面における抵抗層の構造解析と、金属/セリア電極の固体酸化物形燃料電池用電極への応用を検討中である。

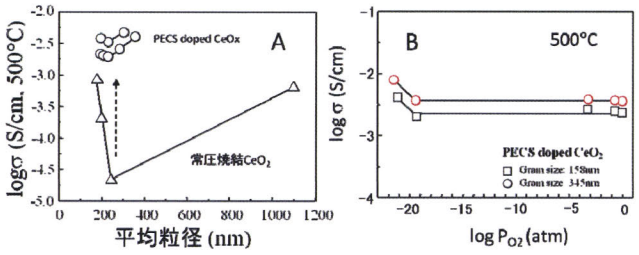


図2 粒径と導電率の関係（A）と導電率の酸素分圧依存性（B）

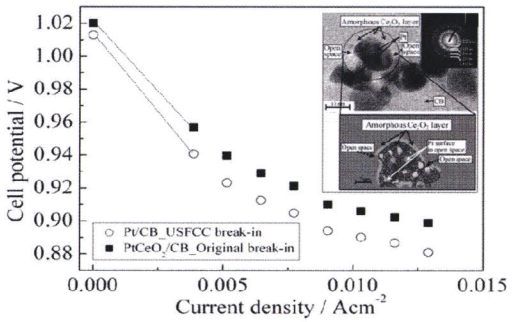


図3 $Pt\text{-}CeO_x$/Cカソードの電気化学的分極曲線

より詳しくは、ウエブサイトで閲覧可能な燃料電池材料グループホームページ中の文献も併せて参照されたい[7]。

ハイブリッド材料の研究では、有機-無機複合材料[8]、固体酸-イオン性液体系材料[9]、及びナフィオン-イミダゾール系材料[10-12]の可能性を検討した。本節では、その中で、ナフィオン-イミダゾール系に関し得られた成果を中心に、その重要なポイントを紹介する。

高温・無加湿用電解質膜として、既存の高分子電解質ナフィオンのナノポアに、塩基性モノマー（イミダゾール）を導入し、この塩基性モノマーに、ナフィオン中の水分子の役割を担わせることを目的に、ナフィオン-イミダゾール系材料の開発を行った。

新規高分子系固体電解質は、自立膜として、薄く（50μm 以下）かつ柔軟性に富む材料でなければならない。そのうえで、100℃以下の温度と同様に、100℃以上においても、優れたプロトン伝導性を持つことが求められる。

本研究で扱った幾つかの材料の導電率の温度依存性を、図 4 に示す。幾つかの優れた材料が見出されたが、この中で、ナフィオン-1,2,4-トリアゾル[10]とナフィオン-ベンズイミダゾル[11]はともに、120～130℃以上において伝導度や電池出力の低下が認められたが、ナフィオン-1,2,3-トリアゾル[12]は、130℃を超える温度でも、高いプロトン伝導度と、燃料電池用固体電解質としての可能性があると考え研究を進めている。このナフィオン-1,2,3-トリアゾルには、図 5 に示すように、含水状態のナフィオンに観察されるようなナノクラスター構造が観察されており、この材料の研究を通して、100℃以上でも、安定なプロトン伝導度と安定な燃料電池出力を示す材料開発を推進中である。

以上、作成した試料中のバルク、表面及び界面構造に関するマイクロアナリシスデータを基にした、燃料電池材料研究成果の一部を紹介した。

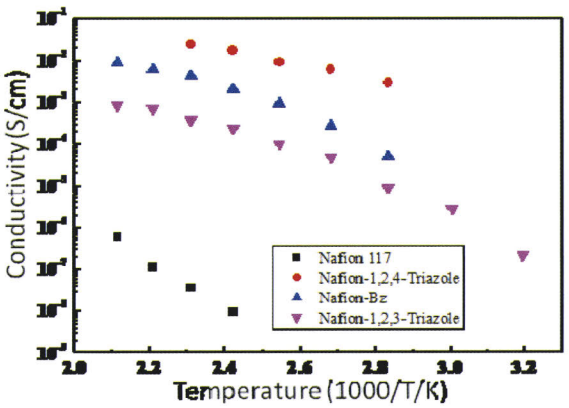


図4 ナフィオンーイミダゾールハイブリッド材料の導電率の温度依存性

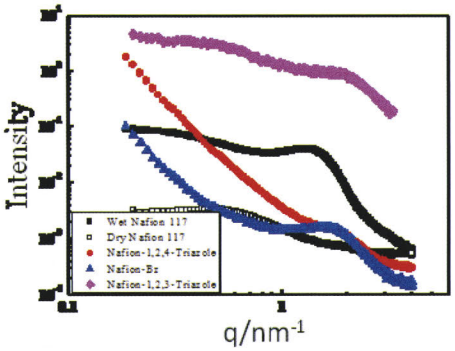


図5 X線小角散乱法により解析したナノ構造

3-2 高窒素ステンレス鋼製セパレータ

NIMSで開発されたニッケル省資源型高窒素ステンレス鋼（HNS）は高耐食性、高強度、非磁性の特性を有し、かつニッケル含有量の低減化を可能にした素材である[13]。本研究は、HNSの金属セパレータへの適用可能性を探るとともに、プレス加工を可能とする薄板加工技術確立のための金属学的指針を得ることを目的とした。

3-2-1 Ni溶出イオンの抑制と発電試験

低Ni高窒素ステンレス鋼のセパレータへの適用のポイントはNiイオンの抑制である。これまでの検討の結果、HNSのNiイオンの溶出量は、従来材のそれの1/100以下であることが分かった。図6に、各種セパレータ材による1000時間までの発電試験の結果を示した[14]。図より、HNSの発電特性は、従来材のそれと比較して優れた発電特性を有していることがわかった。

3-2-2 組織制御　ー結晶粒微細化ー

素材の強度ー延性バランスを向上させ、プレス加工性の向上を図る方法として結晶粒微細化がある[15]。結晶粒微細化には、相変態法や再結晶法などがあるが、これまでの検討では、冷間圧延率80%の強加工と再結晶法を組み合わせた加工熱処理法を試みた。その結果、結晶粒径が5μmまで微細化するが確認できた。

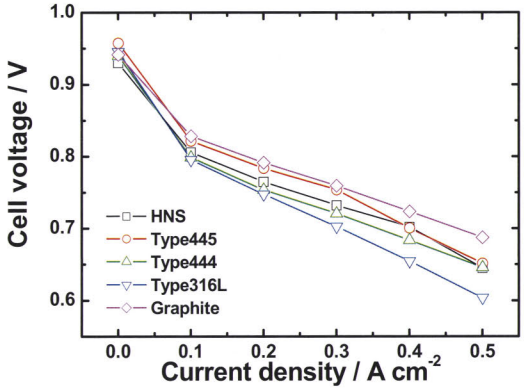


図6 各種セパレータによる発電試験結果

3-2-3 HNSの薄板加工

組織制御による結晶粒微細化法により、HNSの薄板加工の試作を行った。図7に、板厚：0.1～0.08mmの、高強度、高耐食性、非磁性のオーステナイト系HNSの帯板材の試作例を示す。この薄板材から図に示すようなセパレータを模擬したプレス成型にも成功した。

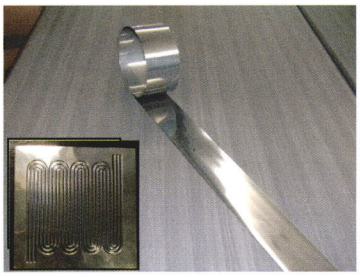


図7 HNS製薄板試作材とプレス加工例

3-3 水素製造用 Ni_3Al 金属間化合物箔触媒

燃料電池の実用化には、小型、高効率、低コストの水素製造装置の開発が急務である。マイクロリアクターは熱伝達、物質移動、拡散が速いという優れた特徴があるため、上記の新しい水素製造装置として期待できる。現在、Pt、Rh、Ruなど貴金属触媒をステンレス鋼箔にコートした高温マイクロリアクターが開発されているが、貴金属は資源不足、高価格の問題があり、貴金属フリーの新しい触媒の開発が必要である。またステンレス鋼箔は耐熱性が不足し、かつ触媒との密着性に欠ける。これらの課題を解決するため、本研究では、触媒特性と耐熱特性の 2

つの特性に優れた Ni_3Al 金属間化合物箔を開発し、貴金属フリーの新しい水素製造用高温マイクロリアクターの実現を目指した。

3-3-1 Ni_3Al 箔及びマイクロリアクター試作技術の開発

NIMS では世界で初めて Ni_3Al 金属間化合物の冷間圧延箔の開発に成功した（図 8）[16]。燃料改質用高温マイクロリアクター製作の要素技術として、Ni_3Al 箔のエッチング加工と拡散接合の研究を行い、それぞれについて最適なプロセス条件を見出した。

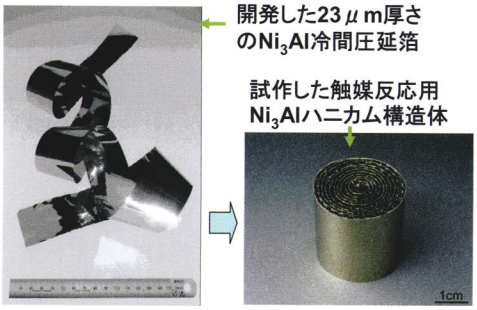


図8 開発したNi_3Al金属間化合物箔と試作したハニカム構造体

3-3-2 Ni_3Al 箔の水素製造触媒活性の発見

Ni_3Al 箔はメタノール、メタンから水素を製造する反応（メタノール分解反応：$CH_3OH \Leftrightarrow 2H_2 + CO$）に対して高い触媒活性と選択性を示すことを見出した [17,18]。図 9 の曲線はメタノールの転化率の時間変化である。反応初期にメタノールの転化率が急速に増加することが注目される。放射光 X 線光電子分光法と電子顕微鏡を用いてこの反応初期の触媒活性発現機構を調べた [18,19]。図 9 の写真に示すように、反応初期、Ni_3Al 中の Al が選択的に酸化され、その結果、箔表面に活性なニッケル（Ni）微粒子が生成することを見出した。さらに、反応の進行に伴い、ニッケル微粒子からカーボンナノファイバー（CNF）が成長することを明らかにした。この CNF に担持した Ni 微粒子の表面ナノ構造が高い活性を示す機構を提案した。

3-3-3 表面処理により箔触媒活性の向上

Ni_3Al 箔を化学的または電気化学的に表面処理すると、触媒活性が更に向上する可能性があることを見出した [20,21]。その原因は表面処理に

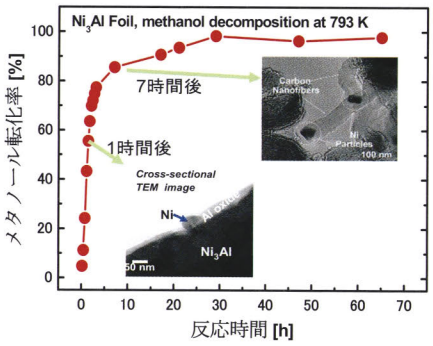


図9 メタノール分解反応中、Ni_3Al箔表面に生成するNi微粒子、及びそれによる触媒活性増大

より Ni_3Al 中の Al 原子が選択的に溶出され、箔表面に Ni 微粒子が高密度に分散化したポーラス構造が生成するためである。これらの結果から、表面処理と微細組織の制御（ここでは述べない）の 2 つの手法を用いて、Ni_3Al 基金属間化合物箔の触媒特性の更なる向上が期待できる。

3-4 水素分離用 V 合金膜

既存の Pd 合金水素分離膜に代わり、貴金属量を極力減らした水素分離膜システムの実用を目指して、独自のシーズである V 合金に Pd 被覆を行った複合膜 [22]について実用化への技術基盤確立を図った。V/Pd 界面を AES, XPS により分析し、界面に存在する水素透過の阻害要因を明らかにして、それを取り除くための界面制御技術の確立と、耐不純物被毒製被覆、耐熱性被覆技術の開発を行った。また合金の水素吸収特性を評価し、水素雰囲気下で引張試験を行い、さらに割れの発生を水素雰囲気下顕微鏡で観察することにより水素濃度と強度・割れやすさを関連づけ、使用時に割れにくい材料の開発を行った。

3-4-1 PdCu 被覆による耐 H_2S 被毒性の改善

水素分離用 V-15Ni 合金表面に PdCu 合金を被覆することにより、極めて高い耐硫化水素（H_2S）被毒特性を達成した。硫化水素は、バイオマスから水素を製造する際に不純物として含まれるため、バイオ由来の水素を利用する際には除去する必要があるとともに、被毒しにくい膜材料の開発または表面処理法の確立が重要である。図 10 は、V-15Ni 合金基板に 100nm の PdCu を被覆した複合膜について、不純物として H_2S を 11ppm 含む水素ガスを用いて

200℃から400℃までの温度で水素透過を行った結果である。通常 11ppm の H_2S が存在すると金属系水素分離膜ではごく短時間で急激に水素透過流量が減少してしまうことが報告されている。今回はスパッター被覆条件の最適化により、被覆層が緻密化され、優れた耐 H_2S 被毒性が達成された。

本複合膜は PdCu 単体の膜よりも一桁程度水素透過度が高いため、バイオマス由来の水素の精製に有望である[23,24]。

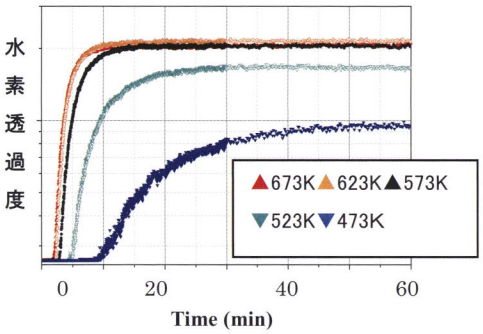


図10 11ppmのH_2Sを含む水素ガスを用いた水素透過結果（PdCuを被覆したV-15Ni合金膜の透過度の時間変化）

3-4-2 V 合金膜による完全な水素分離の実現

開発した V-15Ni 合金水素分離膜を用いて、高い水素透過流量と完全な水素分離を達成できることを示した。冷間圧延で作成した厚さ 32μm の V-15Ni 合金の表面に 100nm の Pd-Ag 合金を被覆した水素分離膜について、H_2+10%He の混合ガスを用いて 300℃で連続水素透過を行い、透過ガスを質量分析計により分析した（図 11）。その結果、H_2 ガスのみが透過実験開始直後から増加するが、ほぼ同じ分子径を持つ He は全く透過せず、これは 100 時間以後でも同様であった。製膜法で作成した膜では、どうしても多少のピンホールが存在するため不純物ガス成分も多少は透過してしまう。今回の成果は、希少資源である Pd の使用量を大幅に減らした複合膜が大処理速度の高純度水素製造技術に有望であることを示し、固体高分子形燃料電池用の燃料製造コスト低減に資するものである。

この成果を発展させ、薄板化と構造体化を行い、透過面積約 14cm² の薄板試料とフランジを一体化した構造の水素分離モジュールを作成した（図 12）。それを用いて透過試験を行い、ガスリークなく、高い水素透過性能を実現できることを明らかにした。

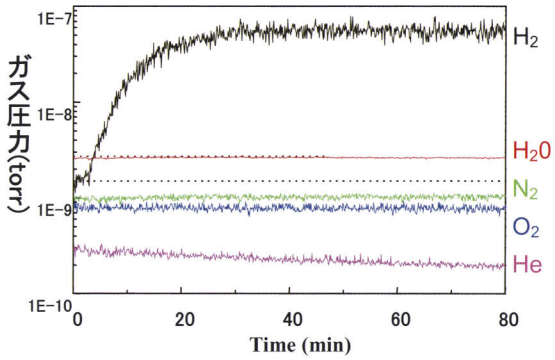


図11 質量分析計による透過ガスの分析結果
32 ミクロンの V-15Ni, 573K, H_2+ 10%He

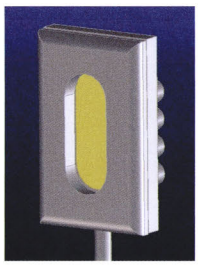


図12 試作した水素分離モジュールの模式図

4．今後の研究動向

二酸化炭素排出削減の要請に加えて、東日本大震災以降我が国が否応なく対応を迫られる、原子力発電以外のエネルギー確保という観点から、クリーンな水素を用いる燃料電池の導入が促進されると予想される。今回の震災はまた、大規模プラントで発電し、大都市圏へ送電して消費する現行エネルギーシステムの脆弱性をも露わにした。今後は再生可能エネルギーを中心とする多様な電源を、より身近に広く薄く配置する分散型エネルギーシステム、例えばマイクログリッドが脚光を浴びる可能性が高い。そこでは太陽電池や二次電池とともに、出力調整の容易な燃料電池が重要な役割を果たす。

自動車用の電源としても、今は電気自動車用二次電池の開発がブームと言えるが、エネルギー密度的には燃料を用いる燃料電池が圧倒的に有利であり、長距離輸送用として高出力・長寿命な、そして勿論低コストの燃料電池を実現する材料の開発がこの先も必要とされる。

燃料電池のタイプ別では、エネファームでの実用化が始まった固体高分子形燃料電池に続き、低コスト化が容易な固体酸化物形燃料電池も市場投入されるとともに、より一層の高出力化、

長寿命化が求められる。長寿命と低コスト化のためには中低温作動は本質的な解であり、中低温用固体電解質や電極材料の開発は今後も重要な研究領域である。

セパレータも各種燃料電池において、決して小さくないコスト要因となっており、プレス加工可能な高耐食性の金属セパレータ開発は重要なテーマである。

水素製造コストも燃料電池の普及に大きな影響を与える要因であり、水素製造用の改質触媒や、高純度水素を精製するための分離膜の開発は重要な課題である。

当然のことながら上記全ての材料に関して、白金族元素に代表される希少資源を極力用いない努力が今後も要求される。

参考文献

1) T. Mori, J. Drennan, Y. Wang, J. H. Lee, J. G. Li, T. Ikegami : J. Electrochem. Soc., **150** (2003) A665.
2) D. R. Ou, T. Mori, F. Ye, M. Takahashi, J. Zou, J. Drennan: Acta Materialia, **54** (2006) 3737.
3) T. Mori, R. Buchanan, D. R. Ou, F. Ye, T. Kobayashi, J. D. Kim, J. Zou, J. Drennan: J. Solid State Electrochem., **12** (2008) 841.
4) D. R. Ou, T. Mori, F. Ye, J. Zou, J. Drennan: Physical Review B, **77** (2008) 024108.
5) F. Ye, T. Mori, D. R. Ou, J. Zou, J. Drennan: Solid State Ionics, **180** (2009) 1414.
6) K. Fugane, T. Mori, D. R. Ou, A. Suzuki, H. Yoshikawa, T. Masuda, K. Uosaki, Y. Yamashita, S. Ueda, K. Kobayashi, N. Okazaki, I. Matolinova, V. Matolin: Electrochim. Acta, **56** (2011) 3874.
7) GREEN homepage, http:// nanogreenfc. com/modules/myinfo/index.php?uid=1
8) J. D. Kim, T. Mori, and I. Honma: J. Electrochem. Soc., **153** (2006) A508.
9) J. D. Kim, S. Hayashi, M. Onoda, A. Sato, C. Nishimura, T. Mori, and I. Honma: Electrochim. Acta, **53** (2008)7638.
10) J. D. Kim, T. Mori, S. Hayashi, and I. Honma: J. Electrochem. Soc., **154** (2007) A290.
11) J. D. Kim, S. Hayashi, M. Onoda, A. Sato, C. Nishimura, T. Mori, and I. Honma: Electrochim. Acta, **53** (2008) 7638.
12) J. D. Kim, Y. Oba, M. Ohnuma, M.-S. Jun, Y. Tanaka, T. Mori, Y.-W. Choi, and Y.-G. Yoon: J. Electrochem. Soc., **157** (2010) B1872.
13) Y. Katada, et al.: Materials & Manufacturing Processes, **19** (2004), 19-30.
14) M. Kumagai, et al.: Application of Ni-free high nitrogen stainless steel for bipolar plates of protpn exchange membrane fuel cell, Electrochimica Acta, **54** (2009) 1127-1133
15) M. Ojima, et al.: Weak beam TEM study on stacking fault energy of high nitrogen steels, Steel Res. Int., **80** (2009) 477-481.
16) M. Demura, K. Kishida, Y. Suga, M. Takanashi and T. Hirano: Scripta Mater. **47** (2002) 267.
17) D. H. Chun, Ya Xu, M. Demura, K. Kishida, M. H. Oh, T. Hirano and D. M. Wee: Catal. Letters **106** (2006) 71.
18) D. H. Chun, Ya Xu, M. Demura, K. Kishida, M. H. Oh, T. Hirano and D. M. Wee: J. Catal. **243** (2006) 99.
19) Ya Xu, H. Yoshikawa, J. H. Jang, M. Demura, K. Kobayashi, S. Ueda, Y. Yamashita, D. M. Wee and T. Hirano: J. Phys. Chem. C **114** (2010) 6047.
20) Yan Ma, Ya Xu, M. Demura and T. Hirano: Appl. Catal. B: Environmental **80** (2008) 15.
21) H. Y. Lee, M. Demura, Ya Xu, D. M. Wee and T. Hirano: Corrosion Science **52** (2010) 3820.
22) C. Nishimura, M. Komaki, S. Hwang, and M. Amano: J. Alloys and Compounds **330-332** (2002) 902-906
23) J. Y. Yang, M. Komaki, C. Nishimura: International Journal of Hydrogen Energy **32** (2007) 1820-1824.
24) J. Y. Yang, C. Nishimura, M. Komaki: J. Alloys and Compounds **431** (2007) 180-184.

超伝導材料センターの５年

―ナノ構造制御による超伝導材料の高性能化―

センター長　　熊倉 浩明

１．センターの目的

超伝導は量子効果が巨視的に発現する現象であり、電気抵抗の完全な消失、磁束の量子化といった特異な効果として現れる。この超伝導は物性物理的な興味のみならず、大電流をエネルギー損失無しに流すことを可能とし、また磁束の量子化はセンサーや高速情報機器への応用を可能とするため、実用的にも非常に興味が持たれている。このように超伝導は、エネルギー、環境保全・資源保護、医療・生命科学、交通、情報通信などの重要領域において画期的な技術を誕生させる可能性をもっており、これらの超伝導利用技術が実現すれば、二酸化炭素排出の問題を始めとする、人類の懸案事項の殆どが解決されると言っても過言ではない。このような超伝導技術の成否は多くの場合、優れた超伝導線材が開発されるか否かにかかっている。そこで、このような先進分野において実際に使える高性能超伝導線材を製造するための基盤を確立することを当センターの目的とした。この目的のために、超伝導の基礎から応用に至るまで組織的・総合的な研究を推進した。

２．活動概要

具体的には、実用化が期待されるビスマス系高温酸化物、MgB_2、Nb_3Al の三つの超伝導材料について、高性能線材の研究開発を鋭意進めた。高性能線材開発のためには、線材評価技術の高度化も重要であり、線材の微少領域の特性を精密に分析・評価するための、SQUID 素子を含む技術開発を平行して進めた。また、上記三つの超伝導体の特性をさらに上回る超伝導体が発見されると、さらに大きな技術的、社会的インパクトを与えることは明らかである。そこで当センターでは、このような新超伝導体の探索も目的の一つとした。一方、高性能線材の応用としては上記したように種々のものが考えられるが、強磁界超伝導マグネットもその一つである。当センターでは、これまでの実績をベースに、さらに高性能な超伝導マグネットの開発を進めた。

これらの研究を効率的に遂行するために、以下に示す４つの課題を設定して７つの研究グループを設置するとともに、NIMS の他研究ユニットや大学、企業と緊密な連携をとって、超伝導体の構造解析や物性の評価、超伝導の理論的研究ならびに長尺線材やマグネットの試作など、超伝導の広範な領域をカバーすることとした。

(1) 高温酸化物超伝導体や先進金属系超伝導体による高性能線材、コイルの開発（担当グループ：先進線材グループ、高温線材グループ、強磁場線材グループ）
(2) 高品質超伝導材料の合成と特性評価、及び新規デバイスの開発（特性評価グループ）
(3) 強磁界超伝導マグネットの開発とその応用（マグネット開発グループ）
(4) 新しい超伝導材料の探索・開発と特性評価（新物質探索グループ、ナノフロンティア材料グループ）

３．研究成果

3-1 ビスマス系高温超伝導線材の高性能化

高温超伝導線材は送電ケーブルや磁場応用機器での実用化が大きく期待されている。液体窒素や冷凍機による冷却で運転できるので、通電損失低減や機器の小型化を通じて省エネルギーに寄与できるからである。電気を流す用途には、やはり、所謂「電線」のような材料が最も適している。我々は、110K 程度以下で超伝導となるビスマス系高温超伝導物質（Bi-2223）の線材化と、より多くの電流を抵抗ゼロで運ぶことを目指した高性能化に取り組んできた。銀基材の中で、セラミックスの Bi-2223 粒子を結晶軸の方向を揃えて細い糸のように並べた超伝導フィラメントを多数配置した複合材を熱処理することで線材を作製する。このフィラメントの配置や熱処理のプロセスを工夫することによって、抵抗ゼロで運ぶことのできる電流（臨界電流）の向上を図ってきた。図１に最新の試作線材の臨界電流密度（超伝導フィラメントの断面積当たりの臨界電流）の磁場、温度依存性を示す。

液体窒素温度（77K）外部磁場なしで臨界電流密度は 7 万 A/cm² 程度であり、断面積 1mm² の銀との複合線材として 210A 以上の臨界電流に達している。さらに、液体窒素の過冷却で得られる 66K での臨界電流密度は 10 万 A/cm²（外部磁場なし）を超えている。さらに冷凍機冷却の場合の使用温度領域である 20K では 5T 以下の磁場中で 10 万 A/cm² を超えており、30K でも 2.5T 程度以下の磁場中で 10 万 A/cm² を超えている。

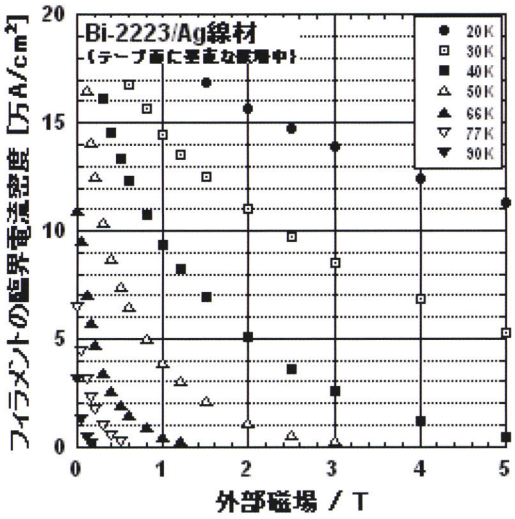


図1 Bi-2223フィラメント臨界電流密度の磁場、温度依存性

3-2 MgB_2 線材の開発

MgB_2 は従来の金属系超伝導体に比べて T_c が高く、また結晶粒の結合が比較的強くて配向化が不要と考えられる点で実用上有利であると考えられる。また原材料の価格が低いことも MgB_2 の利点である。すでに 1km を越える長尺線材も企業等で作製されるようになってきており、また最近ではイタリアのグループが MgB_2 線材を用いてオープンタイプの冷凍機冷却による MRI システムを完成させ、病院で試験的に運転するなど、応用に向けた研究開発も活発化している。

MgB_2 の線材化法としてはいわゆる PIT 法が主流であるが、MgB_2 コアの充填率が 50%程度と低く、応用上最も重要な臨界電流密度 Jc が低いという難点があった。そこで、MgB_2 の充填率を向上させる線材作製法として、Mg 拡散法を開発した。金属管（鉄管）の中心に純 Mg 棒を配置し、Mg 棒と鉄管との隙間にアモルファスボロン粉末を、なるべく密になるように充填

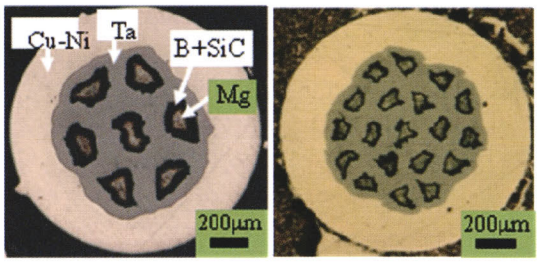


図2 Mg拡散法で作製した7芯ならびに19芯の MgB_2 線材. Mgコアの周囲りに MgB_2 超伝導層が密に生成している

する。溝ロールやダイス線引きで 1mm 径程度のワイヤーに加工する。この線材を束ねてさらに金属管に挿入し線材に加工した後、熱処理を行った。このようにして芯数が 7～19 本の多芯 MgB_2 線材の作製に成功した。図 2 に、7 芯ならびに 19 芯線材の断面構造を示す。本線材では内側の金属管として Ta を用い、外側の金属管としては Cu-Ni を用いた。

Mg は六方晶で加工性が悪いことで知られているが、このような状況では焼鈍等を必要とせずに断線なく加工できる。最後に熱処理をすると Mg がボロン層に拡散して行き、MgB_2 が形成される。このようにして得られた MgB_2 層は PIT 法で得られる MgB_2 コアよりも充填率が高く、4.2K、10T の磁界において 100kA/cm²、20K では 3.5 テスラで 100kA/cm² を越える MgB_2 線材としては世界最高の J_c が得られた [1]。

3-3 Nb_3Al 線材の開発

急熱急冷変態法 Nb_3Al 線材の Jc を向上させるため、急冷後に得られ最終的に Nb_3Al 化合物に変態する bcc 相過飽和固溶体に注目し、その微視的組織の最適化を図った。組成の空間分布を均一化するため、急冷処理に処する Nb/Al 積層前駆体における積層間隔を 150nm 以下に最適化した。bcc 相過飽和固溶体から特定の結晶方位関係を保って Nb_3Al がマッシブ変態により析出・生成するので、Nb_3Al 結晶粒の多くはお互いに小傾角粒界で接しており、大傾角粒界で定義される Nb_3Al 粒径は母相（bcc 相）の大傾角粒径に依存する。そこで、急冷線材を伸線加工することにより bcc 相過飽和固溶体の粒径を減少させた。また、伸線加工に伴い bcc 相に蓄積されたひずみエネルギーは A15 相への変態反応を促進させる効果がある。図 3 に示すように、過飽和固溶体の塑性変形は、変態後の Nb_3Al 結晶粒の微細化と均一化を可能にした。

このような組織制御により、Nb_3Al の non-Cu J_c の目標であった 4.2K,15T における 1000 A/mm² の値をクリアすることができた。次いで、この 1km 級 Nb_3Al 線材の長尺化均一特性の実証を兼ねて、実規模サイズ・Nb_3Al 内層コイルを試作し、Nb-Ti コイルに直列接続して単独電源で励磁して 40mm のクリアボアに 15T の磁場発生に成功した[2]。この Nb_3Al マグネットは、強磁場共用ステーション内において Jc 測定評価に使用されている。なお、Nb マトリックスに起因する低磁界不安定性が観察されたが、マトリックス材種を Ta に変更することによりこれを抑制できることを明らかにした。

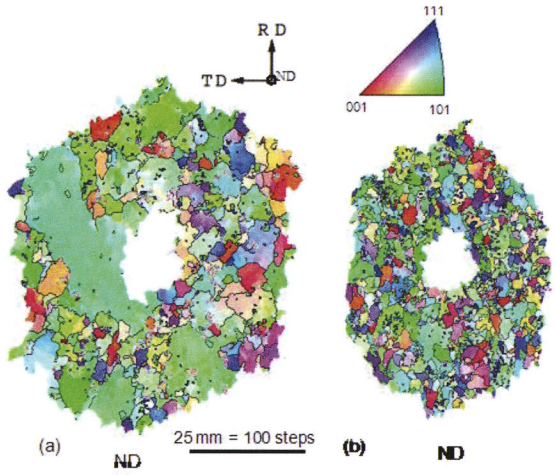


図3 EBSD分析したNb3Alフィラメントの結晶粒組織. 過飽和固溶体の変形：(a)無し(b)有り．変形を加えることによってNb3Al結晶粒の微細化と均一化が達成される

3-4 特性の評価

$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$単結晶を用い、c 軸方向に二周波駆動電流によってジョセフソン磁束量子をフローさせ、それによって生ずるフロー電圧にパンケーキ磁束量子による整流作用（ラチェット効果）があることを見出した[3]。空孔格子を $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$単結晶に作製し、空孔格子に対する磁束量子の整数・分数マッチング効果を見出し、空孔格子が存在する系での磁気相図の解明を行った。マイクロ波共鳴走査型トンネル顕微鏡（STM）では低抵抗物質の局所抵抗及び容量を STM 短針の曲率半径程度の空間分解能で測定可能とした。$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$単結晶に非磁性不純物を添加させた試料で不純物準位にある準粒子波動関数に干渉効果があることを STM 測定によって観察に成功した。

ニードル型 SQUID 顕微鏡の高透磁率パーマロイ探針を STM のプローブとして併用し、トンネル電流によるフィードバックを行うことによって、STM-SQUID ハイブリッド磁気顕微鏡を開発した。線材試料をマクロからミクロのレベルでシームレスに測定できるデュアルスキャン機構を設計することにより、cm オーダーから μm 以下までの測定が行えるようになった。本システムを用いて高温超伝導線材試料の超伝導状態での電流による磁場分布などの測定に成功した[4]。

3-5 新物質の探索

新しい超伝導体および関連物質の合成発見を第一の目的とし、以下の成果をあげた。

NIMS で合成発見した新規超伝導体 $Na_x(H_3O)_zCoO_2 \cdot yH_2O$ の超伝導機構解明に挑んだ。ソフト化学的手法を駆使して世界に先駆け x, z の量を制御することに成功し、超伝導相と磁気秩序相が隣接することを見いだした。そして、本系の超伝導が、量子臨界点近傍の磁気揺らぎにより誘起されることを明らかにした。他方、鉄ニクタイド系超伝導体に関連し、新規超伝導相の開発と高性能化に取り組んだ。その結果、$TbFeAsO_{0.85}$ の構造、電気・熱特性、超伝導不純物効果、$TbFeAsO_{1-\delta}$の超伝導特性、SmCoAs の磁気転移、$Sr_4Sc_2Fe_2As_2O_6$ のキャリアドーピング効果などを明らかにした。また、ホウ素ドープダイヤモンド超伝導に関しては、超高圧環境を利用した結晶育成と高性能化に取り組んだ。その結果、高圧合成バルク試料としては最高の T_c (~10.3 K)を記録することに成功した。

新超伝導物質探索の過程で、幾つかの新物質と新機能を発見した。新規層状化合物 $(Ca_{0.85}OH)_{1.16}CoO_2$ と新規カルシウムフェライト型構造化合物 $CaCo_2O_4$ において、高い熱電応答を見いだした。また、NaV_2O_4 結晶の合成に成功し、ナノハーフメタルの新概念を世界に先駆けて提案した。さらに、NaV_2O_4-CaV_2O_4 固溶系における特異な磁気秩序と温度誘起金属絶縁体転移を発見した。NaV_2O_4 は、磁場・温度・Na 量に対して敏感に変化する磁気伝播ベクトルをもつ金属反強磁性状態であることを明らかにした。

関連物質の特筆すべき成果として、新物質 $RMnO_3$ (R= Ho, Er, Tm, Yb, Lu)の合成と巨大誘電分極の発見が上げられる[5]。従来の $RMnO_3$ (R= Tb, Dy)でのマルチフェロイクスがスパイ

ラル型磁気秩序に起因するのに対し、本系のそれはE型反強磁性秩序に付随する構造歪みによるものである。従来とは異なる発現機構による巨大マルチフェロイクスの発見は、世界の注目を集めた。この他にも、$RCoO_3$ (R=希土類)における電子相図の完成、新物質 $NaOsO_3$ における室温金属絶縁体転移（転移温度 137℃）の発見など、ペロブスカイト、ポストペロブスカイト型新物質に関する注目すべき発見があった。

これらの新物質開発の成果の多くは、超高圧合成法の利用によるところが大きい。高品位試料を合成するために、より均一で安定な高圧・高温状態を発生できるよう、ベルト型高圧合成装置における圧力セル構成の改良を行った。その結果、2.5 GPa、~2000℃を長時間維持できる高圧セルを開発し、ヒーター内温度分布を従来の約半分以下に抑制することに成功した。今後の物質開発研究に資するものとして期待できる。

3-6 鉄系超伝導体の研究

超伝導体の特徴の一つは、ゼロ抵抗状態である。超伝導線材で送電すれば、エネルギーをロス無く遠くへ輸送することができ、コイルを作れば、強い磁場を発生可能である。さらに、超伝導体が磁場を排除するマイスナー効果や超伝導コンピューターの素子の元となるジョセフソン効果も、超伝導にのみ発現する現象である。我々のグループでは、新超伝導材料の開発およびその特性評価から線材応用の糸口をまで一貫して研究している。この五年間の主たる研究成果の一つとして、鉄系超伝導についてここにまとめたい。

鉄系超伝導体における新現象

近年、鉄系超伝導体の発見を契機に、新超伝導体が多数発見された。これまでに発見された鉄系超伝導体の中で FeSe 系は最もシンプルな結晶構造を持つ。我々は、鉄系超伝導体の発現メカニズムを解明する上で最適な物質であると考え、FeSe 系に着目した。

FeSe は、超伝導転移温度 Tc=約 10K の超伝導体である。FeSe に圧力を加えたところ、Tc は圧力の増加とともに急激に上昇し、4～6GPa の高圧下において Tc=37K に達することを明らかにした。この Tc は、二元素系超伝導体の中で 3 番目に高く、この系が高いポテンシャルを秘めていることを示唆している。

超伝導転移温度は何によって決まるのか、これは大変興味深い課題である。FeSe の結晶構造解析より、鉄面からのアニオンの高さが、超伝導転移温度と密接に関係していることを発見した。このことから、全ての鉄系超伝導体において、Tc と鉄面からアニオンの距離に共通する関係が得られたのである（図 4）。鉄系超伝導の機構解明に資する重要な相関であると考えられる。

一方、FeTe は、結晶構造がほぼ同じであるが反強磁性体で、そのままでは超伝導にならない。磁性を消すことが出来れば超伝導が発現すると考え、イオン半径の小さな硫黄 S を置換した試料を溶融法で作成し、新超伝導体の発見に成功した。ところがこの Fe(Te,S)系は大変不思議な性質がある。より質の高い試料を作成しようと、固相反応法で合成したところ、磁性は消えたものの超伝導は現れないのである。ところがその試料を大気にしばらくの間曝露すると、超伝導体に変化することが分かった。図 5 に示すように、大気曝露時間が増加するほど、超伝導転移温度が上昇する。しかし、良質な超伝導発現には数ヶ月という期間が必要である。

そこで、大気以外でもより短時間で超伝導を誘発するものが存在するのではないかと考え、様々な液体や気体を試した結果、大変驚いたことに、お酒が超伝導を誘発することを発見した。Fe(Te,S)試料を 70 度の酒に 24 時間浸すだけで超伝導が現れるのである。最も効果的な酒は赤ワインであった。一般にこのような低温で超伝導体を合成した例はきわめて少ない。反応メカニズムの解明により、新超伝導探索における新しい手法の開発につながると期待される。

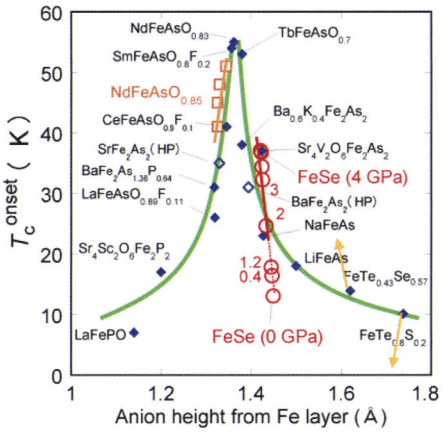


図4 超伝導転移温度とアニオン高さの相関.
Tcと鉄面からアニオンの距離との間には明瞭な関係が認められる

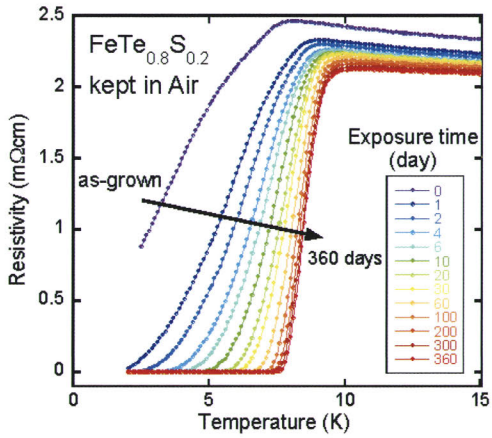


図 5 超伝導転移の大気曝露時間依存性．大気曝露時間が増加するとともに超伝導転移温度が上昇し、また転移がシャープになる

3-7 酸化物超伝導コイルを使用した NMR 磁石の開発

NMR 装置は、磁場の増加に伴い感度と分解能が向上するため、強磁場化が望まれているが、1 GHz(23.5 T)を大幅に超える NMR 装置の開発には、酸化物超伝導（HTS）コイルの使用が不可欠と考えられている。しかし NMR 装置では、単に磁場を発生するだけでなく、試料空間での磁場の時間的安定性と空間的均一性が高いレベルで要求されるため、HTS を使用してこの条件を満足することは困難とされてきた。

そこで HTS 内層コイルを使用し、かつ溶液 NMR の計測が可能な装置の開発 [6]に取り組んだ。HTS は 4.2 mm 幅の Bi-2223 素線の両側を 50 μm のブロンズテープで補強した線材を使用し、内径、外径、高さがそれぞれ 81.2 mm、121 mm、375.23 mm となるコイルを磁場均一性の点で実績のある整列巻きで製作した。

このコイルを既存の NMR 磁石の最内層コイルと交換した。通常の NMR 磁石は永久電流モードの運転を想定しており、電源で運転する場合は液体ヘリウムの蒸発量が増加するため、長時間運転が困難である。本磁石は 4 K 冷凍機と HTS 電流リードを組み込み、電源で運転した場合でも長時間運転が可能であるように改造した。

本磁石を電流の安定度が 1.2×10^{-6} F.S./8 h と極めて優れた電源で通電して、500 MHz（11.7 T）の定常運転を行った。超伝導および室温のシムコイルを用いて磁場均一性を向上し、内部ロックで磁場を安定化した状態では、タンパク質試料に対して、永久電流モードの既存 NMR 装置と同程度の溶液 NMR の結果を得ることができた。これにより HTS コイルが NMR 磁石として使用可能であることを世界で初めて実証した [1]。現在は本成果を生かして、Bi-2223 内層コイルを組み込んだ 1.03 GHz(24.2 T)NMR 磁石を開発中である。

本開発は、科学技術振興機構の産学イノベーション事業【先端計測分析技術・機器開発】による成果である。

4．今後の研究動向

超伝導応用機器、特にエネルギー関連機器や医療関連機器では、超伝導物質を多芯フィラメント状として常伝導金属（銅や銀など）と複合化した高性能超伝導線材が必須である。このため、線材開発では、超伝導フィラメントと常伝導金属マトリックスの複合体を長尺線材形状に加工し、かつ、その超伝導フィラメント内で高特性（電流輸送特性の優れた）超伝導体を形成させることが最も重要である。そのためには、超伝導体生成反応の熱力学や前駆体・粉体調整の化学、及び、線材作製プロセスにおける塑性加工というような、超伝導線材化の基盤となる材料科学が欠かせない。今一度材料科学の基盤に立ち返って線材作製プロセスを見直すことが必要である。それを通じて線材作製プロセスを工夫し、電流輸送能力を大きく向上させることにつなげていかねばならない。

代表的な例としてビスマス系高温超伝導線材について記す。実用に足る高温超伝導線材へ向け、ビスマス系と希土類系の二種類の高温超伝導材料の研究・開発が進められている。将来的には送電ケーブルのような低磁場用途はビスマス系、モーター等の高磁場用途は希土類系という棲み分けになるものと考えられる。また、実用材料として社会に浸透していくためには「電流容量×長さ」当たりの線材コストも重要なると考えられるが、電流容量即ち線材性能の向上は線材コスト低減に最も有効である。

以上の状況の中で、ビスマス系高温超伝導線材応用は、現在、実証システム試験段階にまでは進んできた。その省エネルギー効果を真に社会的・世界的な貢献のレベルまで引き上げるためには、更に 2 倍の線材特性向上が必要と見込まれている。現状の製造プロセスを精緻にすることで 1.5 倍程度の特性向上は見込めるが、それ以上の高性能化には基礎科学に立ち返ったプロセス再構築が不可欠との認識は産学で一致している。

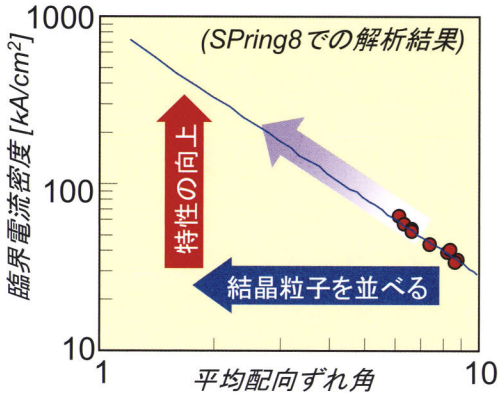


図6 線材におけるBi-2223結晶の配向度と臨界電流密度の関係。横軸はBi-2223結晶c軸方向のばらつきを角度で示しており、小さいほど結晶の向きが揃っていることを表す。完全に配向した場合は0度となる

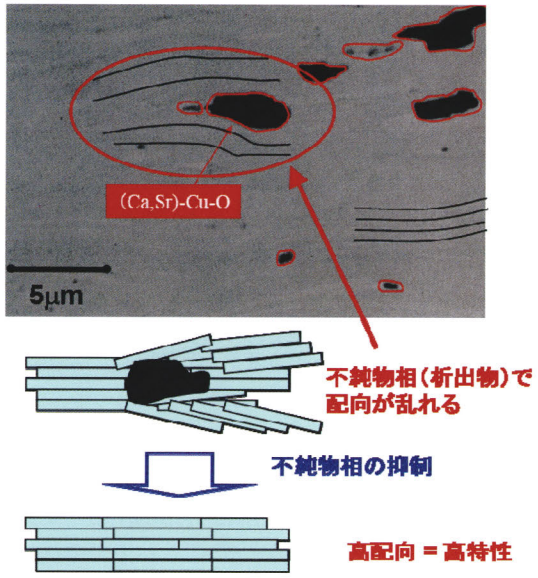


図7 現在の200A級Bi-2223線材の超伝導フィラメントの内部組織、及び、フィラメントの完全超伝導相化による高配向・高特性実現の概念図．不純物相のない超伝導フィラメントを実現するには、いつ不純物相が生成し、どのように成長するのか等、高温での反応進行過程を知ることが欠かせない

図6にBi-2223線材における結晶の配向度と臨界電流密度の関係を示す。Bi-2223相は2次元性の強い超伝導体であることから、特性向上のためには配向度を向上させる（結晶c軸方向の粒子間でのばらつきを小さくする）必要がある。しかしながら、現状では、高性能線材でも6度程度のばらつきが存在している。図7に銀被覆したフィラメントの内部組織を示す。非超伝導相（不純物相）の大きな粒子が、周辺の超伝導相粒子の配向を激しく乱している。更なる特性向上のためには、結晶粒子配向を阻害する非超伝導相の生成を完全に抑制して超伝導相の配向度を向上させなければならない。しかしながら、現状では、前駆体（出発原料粉末）からの超伝導相の高温生成反応の解明や、微細組織形成のその場観察といった基礎的研究が不十分な状態にとどまっている。このことが、特性向上の障害となっている。被覆材の介在と高温という二重の障害を乗り越える観察手段として、そのためには、材料科学・固体化学の基盤に立ち返って系統的な基礎研究に取り組むことにより反応過程を解明し、それに基づいて理想とする微細組織に近づけることで線材の大幅な特性向上の実現が期待できる。

参考文献

1) K. Togano, J. Hur, A. Matsumoto and H. Kumakura: Supercond. Sci. Technol. **23** (2010) 085002.
2) T. Takeuchi, N. Banno, Y. Iijima, A. Kikuchi, H. Kitaguchi, M. Yoshikawa, K. Tagawa and K. Nakagawa: IEEE Trans. on Appl. Supercond **20** (2010) 616-619.
3) S. Ooi, S. Savel'ev, M. Gaifullin, T. Mochiku, K. Hirata and F. Nori: Phys. Rev. Lett. **89** (2007) 247002.
4) M. Tachiki, T. Hayashi, D.F. He, and H. Itozaki: IEEE Trans. Appl. Supercond. **19** (2009) 874.
5) M. Tachibana, T. Shimoyama, H. Kawaji, T. Atake, and E. Takayama-Muromachi: Phys. Rev. B **75** (2007) 144425.
6) T. Kiyoshi, S. Choi, S. Matsumoto, K. Zaitsu, T. Hase, T. Miyazaki, A. Otsuka, M. Yoshikawa, M. Hamada, M. Hosono, Y. Yanagisawa, H. Nakagome, M. Takahashi, T. Yamazaki and H. Maeda: IEEE Trans. Appl. Supercond. **20** (2010) 714.

光触媒材料センターの５年

―高機能光触媒材料の研究開発：ナノ光触媒の可能性への挑戦―

センター長　葉 金花

１．センターの目的

地球規模の環境汚染問題とエネルギーの供給不足問題が深刻化する中、環境低負荷型浄化技術及び新エネルギー生産技術の開発が急務になっている。光触媒は有害化学物質の分解・除去、さらには水を分解して水素を生成できるなど、次世代環境浄化&エネルギー変換材料として期待されている[1]。しかし、既存の材料では紫外光にしか活性を示さないため効率や用途が制約され、応用・普及を妨げている。

このような問題を解決するため、2006 年 4 月に開始された第二期中期研究計画プロジェクト(2006 年 4 月～2011 年 3 月)の一つとして、当センターは設立された。本研究センターのミッションは、使用環境に制約の少ない可視光応答型光触媒の開発とその高機能化を実現し、環境低負荷型浄化技術に係わる材料基盤を確立すると共に、光化学エネルギー変換用材料研究への発展を目指すことである。

２．活動概要

この五年間、当センターを構成してきた機能開発グループ、ナノ構造制御グループ、基礎プロセスグループでは、上記研究目標を達成するため､それぞれ次のような課題を推進してきた。機能開発グループでは、酸化物をベースとした半導体材料のバンド構造の制御を介して、紫外光のみならず、太陽光や室内照明光の主成分である可視光にも応答する新規光触媒材料の開発を進めてきた。ナノ構造制御グループでは、ナノテクノロジーを応用した光触媒の高性能化研究を進めてきた。また、基礎プロセスグループでは、光触媒効率の支配因子を理論的、実験的に解明し、高効率材料の設計及び高機能化に資することを目指した。

その結果、この間の研究成果として、新規高効率可視光応答型光触媒材料を多数開発すると共に、高機能化を図るための微粒子作製技術の開発・応用にも成功した。さらに光触媒の反応メカニズム研究に関してはバンド構造と光触媒活性との関連究明、表面吸着構造と水分子の解離吸着条件の特定など、高機能光触媒材料の開発に重要な指針を与えた。これらの研究成果は 160 余編におよぶ論文・総説等として発表されてきた。また、この五年間、光触媒に関する研究の普及活動および国際連携・交流の一環として、NIMS 国際光触媒ワークショップ、日中高機能光触媒シンポジウムを主催した他、国際光触媒展（協賛）にも積極的に携わった。さらに国内外の研究機関との共同研究、外部資金による研究などにも積極的に取り組んだ。本稿にて当センターを代表する研究トピックスを紹介する。

３．研究成果

3-1 画期的な酸化力を誇る可視光応答型光触媒材料 Ag_3PO_4 の開発

可視光応答型材料の開発はその重要性から基礎・応用を問わず国内外で盛んに行われてきた。従来のアプローチとして紫外光応答型酸化チタン材料の改良（異種金属元素或いはアニオンのドープ等）を中心に行われてきたが[2]、光照射で生成した正孔と電子のトラップ・再結合中心となりやすい格子欠陥を伴うため、大幅な活性向上が実現できなかった。

より高機能な光触媒材料を求め、我々は酸化チタンの枠組みに囚われない、新規複合酸化物光触媒材料の開発に取り組んできた。理論計算を参考にしながら、構成元素の価数、外殻電子配置、スピン状態、結晶場の影響などを総合的に考慮し、特にキャリアの移動度に深く関連する軌道の局在性について検討した上で、材料設計・開発を行っている。その結果、可視光照射下において水及び各種有機有害化学物質を分解できる新規光触媒材料の開発において幾多の成果を収めた[3-8]。

これまで蓄積された知見から、TiO_2 以外の光触媒としては、単純な金属酸化物に p ブロック元素やアルカリ金属元素もしくはアルカリ土類元素を組み合わせることで、優れた光触媒特性を示す材料の出現が期待される。実際、p ブロック元素ビスマスを含む複合酸化物のなかで光

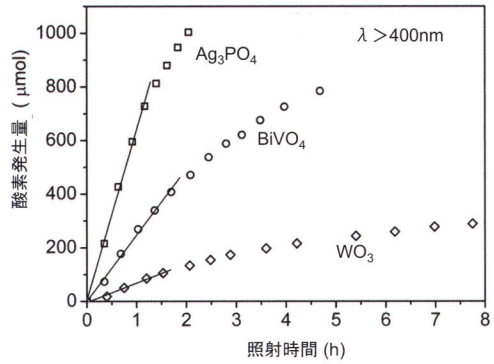


図1 可視光照射下での光触媒反応による硝酸銀水溶液からの酸素発生

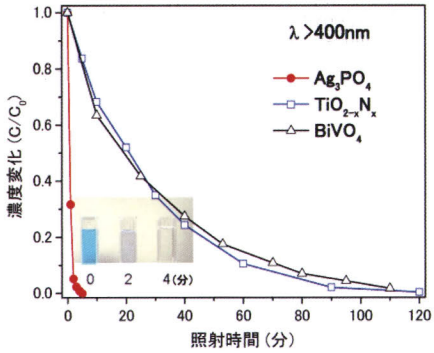


図2 可視光照射下でのメチレンブルー（MB）色素の分解実験．挿入図は、Ag_3PO_4を用いた場合のMB溶液の色の変化．4分でほぼ完全に脱色

触媒特性が注目される幾つかの酸化物が報告されている。今回我々は同じpブロック元素のリン（P）を含む複合酸化物リン酸銀（Ag_3PO_4）に着目し、研究を行った。その結果この材料が画期的な酸化特性を有する新規可視光応答型光触媒であることを発見した[9]ので紹介する。

図1に開発したAg_3PO_4を用いた水分解による酸素発生の結果を示す（可視光照射）。高活性な酸素発生光触媒として知られている$BiVO_4$やWO_3を凌駕する結果となり、水を光酸化する性能が極めて高いことが明らかとなった。また、量子収率を測定し、定量的な評価を試みたところ、420nmではほぼ90%、480nmの可視光でも、80%余もの見掛けの量子収率を示した。また、その量子収率の波長依存性は、Ag_3PO_4の光吸収能の変化とよく対応し、酸素発生はAg_3PO_4の光励起により引き起こされた光触媒反応によるものであることが伺える。さらに、^{18}O同位体を含む水の分解実験から、測定された酸素ガスは水の分解によるものであることが分かった。

光触媒反応は、光励起した電子やホールが移動し、触媒物質の表面を介して酸化・還元反応を起こすことがその本質である。多くの光触媒材料では、励起した電子・ホールの殆どが拡散移動の過程で再結合し、反応に寄与することなく触媒内部で消滅する。そのため量子収率が数%に止まっている。これを踏まえると、この材料の90%近くの量子収率は画期的なことである。

Ag_3PO_4の強い光酸化性能をより明らかにするために可視光照射下での各種色素の分解実験も行った。その結果、図2に示されるように、非常に短い時間で色素の色が消え、また、全有機炭素量も著しく低下し、強い酸化反応が起こっていることを端的に示す結果が得られた。

この材料がなぜこれほどの高い量子収率を示すか、計算科学の力を借りて解明を試みた[10]。Ag_3PO_4のバルク電子構造について第一原理計算を行ったところ、図3に示すようにAg_3PO_4の伝導帯下端は主にAg s軌道で形成され、Ag_2Oなどの銀酸化物によく見られるAg d軌道に起因する局在準位がほとんど現れないのが特徴である。図中右側に示された波動関数の等高面から、この状態が遍歴性の強い状態であることが示唆されている。これは、電子がどの方向に対しても移動しやすいことを意味している。さらに、Ag_3PO_4ではAg–O結合の形成が抑制される代わりに、Ag s − Ag sの混成による分散の高いバンドが形成され、他の銀系光触媒に比べて電子の有効質量が小さく等方的であることが理解された。そのため、Ag_3PO_4では光励起キャリアの拡散移動が比較的に容易であり、

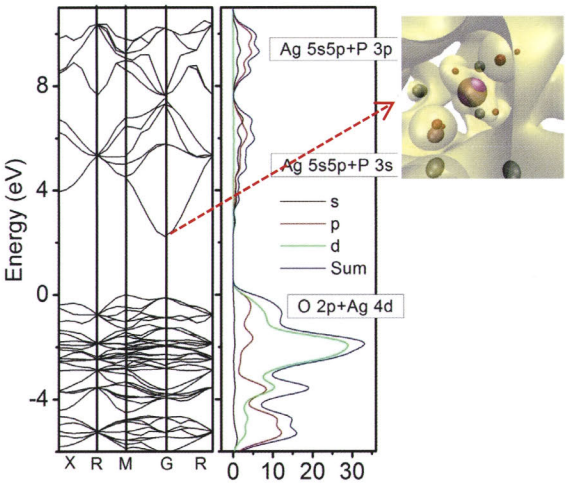


図3 Ag_3PO_4のバンド構造と伝導帯下端の波動関数

高い量子収率をもたらしている要因の一つと考えられる。

本研究では無機材料でありながら、植物の光合成の量子収率に匹敵する酸化力を有する材料 Ag_3PO_4 を見出した。その高活性の起源を解明することにより、今後の物質探索に関して新しい視点を拓くと共に、環境・エネルギー分野への応用研究に新たな発展をもたらすことが期待される。

3-2 バンド構造の連続的制御による新規固溶体可視光応答型光触媒の開発

固溶体合成法は、二種類以上の化合物を原子レベルで溶解させる方法である。この方法は、母物質である個々の化合物の電子構造を光触媒反応用に最適化することが可能であり、個々の母物質では実現されない特性が得られる点で興味深い。また、ドープ等の手法で見られる活性低下を引き起こす欠陥準位の抑制の観点からも有望な手法と考えられる。我々は、これまでに第一原理計算の結果を参考に、様々な系において固溶体化合物の組成を制御することにより、バンドギャップ及び伝導帯、価電子帯のポテンシャルを連続的に制御することに成功した[11-12]。本稿にて、代表的な例として、ペロブスカイト系酸化物 $SrTiO_3$ と $AgNbO_3$ を母物質とした新規固溶体光触媒材料について紹介する[11]。

合成した固溶体材料 $(AgNbO_3)_{1-x}(SrTiO_3)_x$ を調べた結果、$AgNbO_3$ の成分が増えることに伴い、バンドギャップが徐々に狭くなり、固溶体の吸収端が長波長側にレッドシフトすることが分かった（図 4）。また、シックハウス症候群の原因物質であるアセトアルデヒドの酸化分解実験を試みた結果、母物質である $SrTiO_3$ や $AgNbO_3$ と比較すると、固溶体ではいずれも活性が優れていることが明らかになった。なかでも、前者を 25%、後者を 75%含む固溶体半導体$(AgNbO_3)_{0.75}$ $(SrTiO_3)_{0.25}$ が、最も優れた性能をもつ可視光応答型光触媒となることが判明した。また、この固溶体光触媒材料は、従来最も活性が高いとされている窒素ドープ型酸化チタンと比べ、比表面積が数十分の 1 しかないにもかかわらず、活性が 3 倍以上も高く、非常に有望な可視光応答型光触媒材料であるといえる。今後合成方法にナノテクノロジーを利用し、超微粒子化による比表面積の大幅な増大を図ることによって飛躍的な性能改善も可能であり、室内での環境浄化への用途も開けることが期待できる。

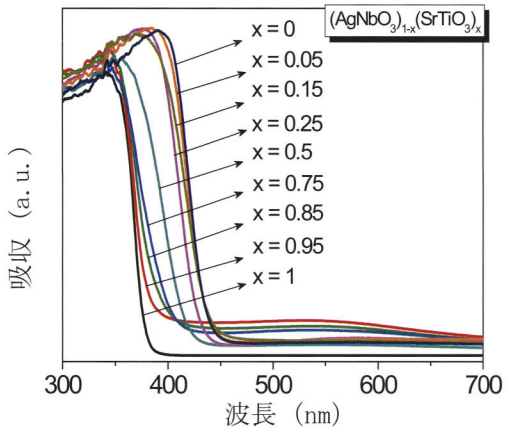


図4 $(AgNbO_3)_{1-x}(SrTiO_3)_x$固溶体の組成変化に伴うUV-Vis吸収スペクトルの変化．x=0と1とはそれぞれ$AgNbO_3$及び$SrTiO_3$になる

3-3 高活性ナノ多階層中空構造 WO_3 光触媒の作製

光触媒反応が材料表面で行われるため、ナノテクを駆使した高比表面積化、高結晶性化が極めて重要である。我々は微粒子作製技術の開発にも積極的取り組み、様々な成果をあげてきた[13-15]。その一例として、WO_3 光触媒材料の形態制御による高機能化について紹介する[13]。

図 5 に溶液法を用いて、作製した中空構造を有するナノ多階層構造 WO_3 光触媒を示す。前駆体材料の選択および合成条件の最適化を行うことによって、枝状、ダンベル状、球状などの中空構造 WO_3 が得られた。なお、中空構造の壁の厚さはいずれも 250nm 前後である。透過

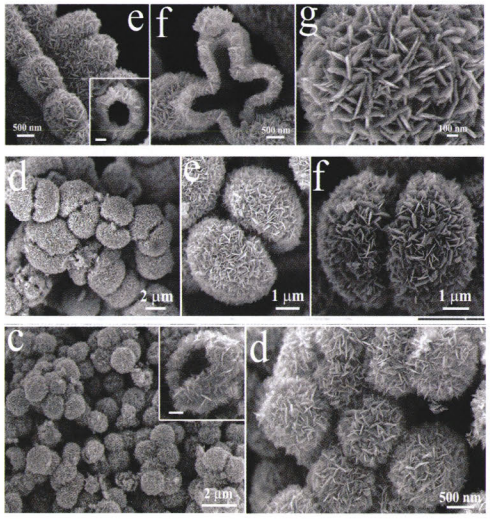


図5 溶液法で作製したナノ多階層中空構造を有するWO3光触媒のSEM写真．上段：枝状WO3、中段：ダンベル状WO3、下段：球状WO3

型電子顕微鏡を用いて調べたところ、どの形態の材料においても表面は格子欠陥の少ない(020)ナノ板状 WO_3 単結晶（サイズ：10nm x 100nm x 100nm）によって構築されていることが分かった。このようなナノ構造を有する材料は一般的に良い結晶性、高い比表面積、さらには高い光透過性が期待できる。光触媒反応のプロセスから考えると、結晶性の良い微粒子は格子欠陥が少なく、光励起キャリアの移動に有利なだけではなく、移動する距離が短縮する分、表面へ辿り着く確率を上げる。また、高い比表面積は、表面での酸化・還元反応における反応活性点を増やすことになる。さらに、中空構造は光の透過を容易にする。これらの特性が総合的に作用した結果、中空構造における光触媒材料の活性が、色素分解ならびに気相有害物質IPA分解のいずれにおいても、市販の WO_3 材料より大幅に向上することをもたらした。

3-4 ユビキタス元素よりなる光触媒材料

光触媒材料としては、TiO_2、ZnO 等の酸化物半導体がよく検討されている。その実用化には環境中に拡散する有害物質を濃縮する強力な吸着能、光触媒粉末の基材や結合材への担持方法等が検討課題となっている。本研究では、非毒性でユビキタスな元素（地球表層に豊富に存在する汎用元素）からできているジオマテリアルと ZnO との組み合わせによって、自身が光溶解（溶液中で光があたると自らが酸化、還元し溶ける現象）する ZnO の欠点を補うとともに、亜鉛（Zn）の使用量を削減できる新しい光触媒材料を創製した[16-17]。

ジオマテリアルとしては、粘土鉱物系材料に注目した。陽イオン性、及び陰イオン性有害物質の光触媒分解反応を目指し、Znをその構造中に含む層状ケイ酸塩鉱物（ヘクトライト：HEC、サポナイト：SAP、バーミキュライト：VER、フロゴパイト：PHL）及び陰イオン交換性粘土鉱物（層状複水酸化物：LDH）に注目した。

層状ケイ酸塩鉱物は、Al または Mg の水酸化物八面体が連結した八面体シートを、2 枚の SiO_4 四面体が六角網状に連結した四面体シートでサンドイッチした基本構造を有する。特にスメクタイトは、陽イオン交換能、インターカレーション能などの特異な性質とともに、固体酸として機能することが知られている。その形態は、数百 nm サイズの異方性の大きな二次元空間を有する珪酸塩ナノシートの積層物とみなせる。

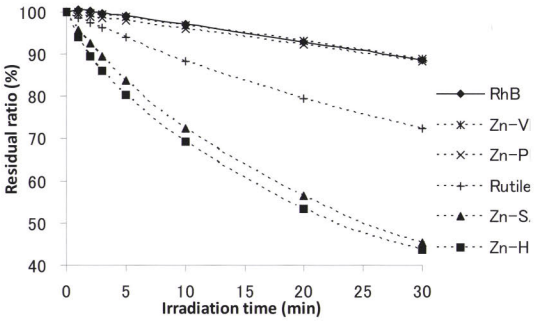


図6 層状ケイ酸塩鉱物の光触媒活性（RhBの吸収ピーク強度の時間依存性）

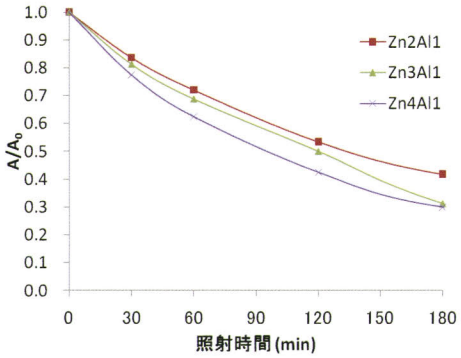


図7 LDHの光触媒活性（MOの吸収ピーク強度の時間依存性）

層状ケイ酸塩鉱物の水溶液中での光触媒活性は、色素ローダミン B（RhB）の脱色・分解反応（UV-VIS スペクトルの 550nm 近傍の吸収ピークの強度変化）を紫外線照射下にて検討した（図 6）。RhB そのものの強度変化は、数%程度しか認められないのに対して、膨潤性・RhB の包摂能を有しているスメクタイト（Zn-HEC および Zn-SAP）の RhB の脱色・分解は指数関数的に増大し、紫外線照射 30 分後には吸収ピーク強度は半分に減少した。その減少効率は、典型的光触媒材料であるルチルの 2 倍強であった。しかしながら、非膨潤性・RhB の非包摂能を有する Zn-VER および Zn-PHL の吸収ピークの強度変化は、RhB そのものの強度変化と同等であり、その光触媒活性はほとんど認められなかった。従って溶液中での光触媒活性には「吸着能・膨潤性・包摂能」が重要な要素であることを示唆している。またスメクタイトの特徴の一つである広範囲の pH 条件の溶液中での安定性も、新たな環境浄化材料としても応用が可能であることを示している。

LDHは粘土鉱物の一種に分類され、陰イオン

性粘土とも呼ばれている。LDHは、水酸化マグネシウムと同様の水酸化物の八面体シートおよび陰イオンと水分子からなる中間シートが交互に積層した構造を持つ。この八面体シートの2価金属イオンの一部を3価金属イオンで置き換えているため、生じる正電荷を電気的に中和するために層間に「交換性陰イオン」を取り込むことができる。一般に単一金属水酸化物より細かい長径数十～数百nmサイズの板状粒子となる。LDHの水に対する溶解性は、含まれるM^{2+}およびM^{3+}それぞれ単独の水酸化物の溶解度に関連していることから、溶解度の低い金属を選択することでより水溶液中で安定なLDHを得ることができる。主なM^{2+}の溶解性の序列はMg＞Mn＞Co＞Ni＞Fe＞Zn、M^{3+}の溶解性の序列はCr＞Al＞Mn＞Feとなっている。これより、安定性が比較的高いZnおよびAlを構造中に含むLDHを選び、その光触媒活性をメチルオレンジ（MO）の脱色・分解反応（UV-VISスペクトルの280nm近傍の吸収ピークの強度変化）を紫外線照射下にて検討した。紫外線を照射しない場合には、MOの吸収ピークの強度変化は見られなかった。一方MOを吸着させた後に紫外線を照射したところ、MOの吸収ピークの強度は減少し、その脱色・分解が増大すること、すなわちLDHが光触媒活性を示すことを確認した（図7）。従って、LDHはスメクタイトと同様に有機物の親和性が大きく、吸着能が高いため、有害有機物分解を効率よく進めることができ、地球環境問題へ大きく貢献すると期待される。

3-5 ナノシート/ポリマーナノコンポジットの創製

新規光触媒材料の応用に際して、そのナノシート化とそのポリマーとのナノコンポジット化を検討した。付加価値の高い複合材料として、粘土鉱物と高分子とナノメートルのレベルで複合化した粘土／高分子ナノコンポジットが注目を集めている。低比重（軽量）で優れた力学特性、ガスバリア性及び難燃性を示し、自動車用材料、電気電子部品用材料、包装材料など多くの分野で応用が進んでいるが、さらなる機能向上が強く求められている。

これらの課題に対して、アスペクト比の大きい分散粒子・ナノメートルレベルの厚み制御が可能となる層状物質を探索し、マイカ系ポリマーナノコンポジットの合成、組成・性質の異なる2種以上の2次元ナノシートが規則的な順序で積層した混合層鉱物系ポリマーナノコンポジットの合成に成功した（図8）。これらの新規ポリマーナノコンポジットに加えて、これまでナノコンポジットに応用されることのなかったLDHを高分子マトリックス中に一層（ナノシート）単位で剥離・分散したナノシート/高分子ハイブリッドの創製の手がかりも見出した。今後は高次構造をさらに制御する技術の確立を行うことにより、高いバリヤー性の要求される材料分野や高比剛性、高耐熱性の要求される構造材料分野への応用可能な材料となる発展性が期待される[18-19]。

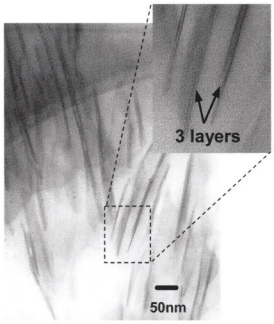


図8 合成規則型混合層（タルク／タルク／スメクタイト）／エポキシナノコンポジット

3-6 光触媒表面への分子吸着素過程と全系電子構造に関する理論研究

光触媒反応は材料表面で行われるため、反応分子吸着プロセスの素過程や詳細な吸着構造の他、吸着分子と光触媒からなる全システムの電子構造を知ることは、高性能光触媒の設計上極めて重要である。われわれは、第一原理量子分子動力学手法を駆使することにより、金属酸化物系光触媒表面への水分子の吸着素過程の詳細を明らかにしてきた[20-23]。図9は、紫外線照射で水分解能を有するYVO_4光触媒表面における水分子の吸着過程をシミュレーションした例であり、図10は、水分子吸着時の光触媒全系の電子構造の例である。これらの計算により、V周辺では、酸化チタンのTi周辺と同様に、盛んに水分子が解離吸着し、このことが水素発生にとって重要な役目を果たしていることがわかった。また表面における未吸着時と吸着時の電子構造変化が様々な金属酸化物で明らかになりつつあり、表面構造制御の重要性が認識されつつある。これらの知見を今後新規材料の設計・開発に生かすことによって、より高機能な光触媒材料の開発が期待される。

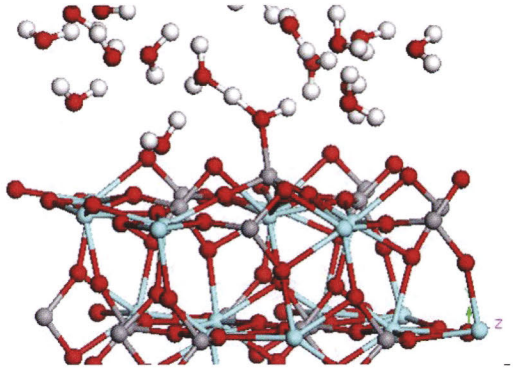


図9 水分子吸着過程の量子分子動力学計算
原子の色：水色 Y、灰 V、赤 O、白 H

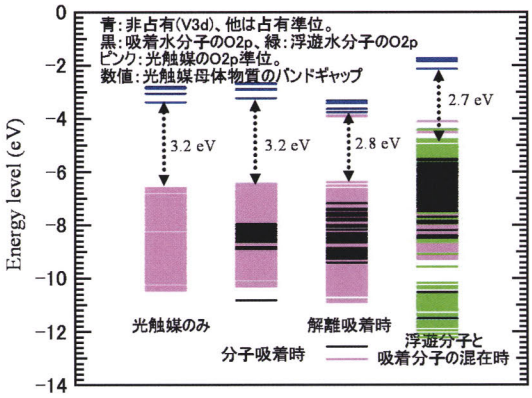


図10 水分子吸着時の全系の電子構造

4．今後の研究動向

光触媒材料は、低負荷型浄化技術として、環境保全分野への応用に広がりを見せる一方、太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換・貯蔵する「人工光合成技術」としても多大な可能性を秘めている。これらの技術の実現には高感度な可視光応答型光触媒材料の開発が重要な鍵を握っている。本センターではこの最重要課題に精力的に取り組み、数多くの重要な知見を得た。これら第二期中期研究計画の成果を発展させる形で、2011年4月から開始される第三期中期研究計画においては、高機能光触媒の開発を継続的に推進する一方、環境再生・修復に寄与できる金属間化合物触媒材料、メソポーラス材料、層状珪酸塩などのジオマテリアル吸着・複合材料およびそれらに共通する表面・界面の現象に関する理論研究を総合的に推進していく予定である。これらの研究によって、複雑多様化している環境問題の解決に貢献していく所存である。

参考文献

1) 藤嶋昭、橋本和仁、渡部俊也：“光触媒のしくみ”、日本実業出版社（2000）.
2) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K.Aoki, Y. Taga : Science **293** (2001) 269.
3) 葉金花: 環境管理 **44** (2008) 42.
4) Z. Zou, J. Ye, K. Sayama and H. Arakawa, Nature, **414** (2001) 625.
5) J. Tang, Z. Zou, J. Ye: Angew. Chem. Int. Ed. **43** (2004) 4463,.
6) T. Kako, Z. Zou, M. Katakiri, J. Ye: Chem. Mater. **19(2)** (2007) 198.
7) X. Li, N. Kikugawa, J. Ye: Adv. Mater. **20** (2008) 3816.
8) S. Ouyang, N. Kikugawa, Z. Zou, J. Ye: Appl. Cata. A: General **366** (2009) 309.
9) Z. Yi, J. Ye, N. Kikugawa, T. Kako, S. Ouyang, et al.: Nature Mater. **9** (2010) 559.
10) Naoto Umezawa, Ouyang Shuxin, and Jinhua Ye: Phys. Rev. B **83** (2011) 035202.
11) D. Wang, T. Kako, J. Ye: J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 2724.
12) S. Ouyang, J. Ye: J. Am. Chem. Soc. Doi/10.1021/ja110691t.
13) D. Chen, J. Ye: Adv. Fun. Mater. **18** (2008) 1922.
14) Y. Bi, J. Ye: Chem. Commun. (2009) 6551.
15) G. Xi and J. Ye: Chem. Commun. **46** (2010) 1893.
16) C.S. Pascus, M. Ohnuma, Y. Matsushita, K. Tamura, H. Yamada: J. Cuadros, J. Ye, App. Clay Sci., **48** (2010) 55.
17) K. Morimoto, K. Tamura, J. Ye, H. Yamada: Tran. Mater. Res. Soc. Jpn. **35** (2010).
18) K. Tamura, H. Yamada, S. Yokoyama, K. Kurashima: J. Am. Ceram. Soc., **91** (2008) 3668.
19) K. Tamura, S. Yokoyama, C.S. Pascua, H. Yamada: Chem. Mater. **20** (2008) 2242.
20) M. Oshikiri, M. Boero, A. Matsushita and J. Ye: J. Chem. Phys. **131** (2009) 034701.
21) M. Oshikiri, M. Boero, A. Matsushita and J. Ye: Appl. Surf. Sci. **255** (2008) 679.
22) M. Oshikiri, M. Boero, A. Matsushita and J. Ye: J. Electroceramics **22** (2009) 114.
23) M. Oshikiri and M. Boero: J. Phys. Chem. B **110** (2006) 9188.

新構造材料センターの５年

―ナノ－ミクロ組織制御による構造材料の高性能化―

センター長　津崎 兼彰

１．センターの目的

NIMS 新構造材料センターでは、輸送機器の小型軽量化やプラントの長寿命化を可能とする構造材料の実現を目指して、ナノ－ミクロの階層的組織制御によって、鉄鋼・Mg 合金・Al 合金・Ti 合金などの金属系構造材料やその継ぎ手の高性能化（高耐久性・高成形性・高靭性）に関する研究を行ってきた。

資源枯渇時代を念頭において合金元素添加をできるだけ抑えた上で、また量産化可能プロセスであることを条件に加えた上で、材料特性の大幅向上に挑戦した。

２．活動概要

材料特性向上の目標として、研究プロジェクトでは次の具体的な数値を掲げて活動を行った。

1）軽量金属材料【小型軽量化】

降伏強度 350MPa（従来の 2 倍）で伸び 15%以上の高性能マグネシウム合金

2）高強度高靭性鋼【小型軽量化】

1500MPa 超級で衝撃吸収エネルギーを 300%以上にアップした高強度棒鋼

3）耐食鋼【長寿命化】

Cu や Ni などの希少元素レスで 100 年メンテナンスフリー（腐食速度を従来の 1/10）の耐食性向上技術

4）火力発電用耐熱鋼【長寿命化】

650℃で長時間使用可能なフェライト鋼耐熱鋼（従来の上限温度は 610℃）

ここに示した目標特性は、いずれも従来技術の延長では達成できない挑戦的なものとして設定された。また、プロジェクトの開始および中間段階において、有識者からのアドバイスを頂いて研究課題の選択と集中を行ってきた。

ここではプロジェクトの中心 4 課題とともに、構造体化基盤技術としての溶接技術と解析基盤技術としてのナノレベル力学解析について得られた研究成果の概要を示す。プロジェクト課題では、実用化前段階までの成果を上げた火力発電用耐熱鋼の課題に紙幅を割く。

３．研究成果

3-1 脱希土類元素添加の高性能 Mg 合金 [1-2]

（NIMS 主要研究成果 2009 年度版、15 頁）

マグネシウム合金の高強度・高延性・高靭性化には、準結晶粒子分散が有効な組織制御法である。しかし、マグネシウム合金中に準結晶相を形成させるためには、熱的安定性などの観点から希土類元素の添加が必要とされ、素材コスト高などの課題があった。本研究では、安価な汎用元素として知られるアルミニウムと亜鉛を添加元素として選択し、組成の調整と適切な加工熱処理により準結晶をマグネシウム母相内に分散することに世界で初めて成功した。

開発合金は、汎用マグネシウム合金展伸材の強度・延性レベルを凌駕し、希土類元素を添加した準結晶粒子分散マグネシウム合金と同等レベルの強度・延性バランスを示している。(図 1)。金属組織の特徴は、準結晶粒子が微細に分散していること、母相結晶粒が微細化していること、それら微細結晶粒の結晶の向きがさまざまに分布していることである。本合金は二次成形性にも優れ、300℃以下の比較的低温においても立体的ロゴの転写や歯車などの複雑形状部材の成形が可能である。(図 2)。

開発合金は、軽量化による消費エネルギー低減に加え、素材や二次成形加工コストなど、トータルコスト削減につながり、輸送機器用部材だけでなく多様な用途拡大が期待できる。

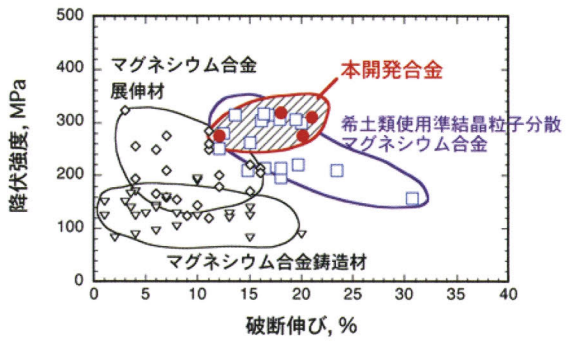


図1 開発マグネシウム合金と従来材との室温強度・延性比較

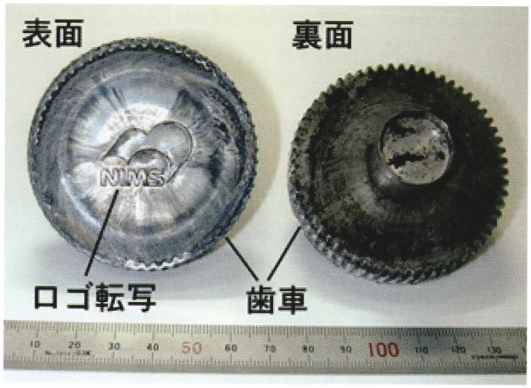


図2 鍛造成形後の外観写真

3-2 低温ほど壊れにくい超鉄鋼 3-5)

（NIMS 主要研究成果 2008 年度版、7 頁）

降伏強度が 1400MPa 以上の低合金鋼は顕著な延性脆性遷移挙動を示し、室温以下では衝撃吸収エネルギーがほとんどなくなるのが常識であった（図 3 の通常材）。一方、開発材では既存の超高強度鋼の延性脆性遷移温度域で衝撃吸収エネルギーが室温よりもさらに上昇するという靭性の逆温度依存性を見出した。-20℃ から 60℃では、500J の衝撃エネルギーでも試験片が完全に破断しないものもあった（開発材）。

靭性の向上は、割れが衝撃方向とほぼ直角に分岐する層状破壊を起こすためと考えている（図 4）。これまで靭性の逆温度依存性はいくつか確認されているが、室温降伏強さ 1840MPa の超高強度でかつ低温域での発現は画期的である。とくに Ni、Co などの希少元素に頼らない超高強度低合金鋼の飛躍的な靭性向上は NIMS 独自の技術として国内外から注目を集めている。

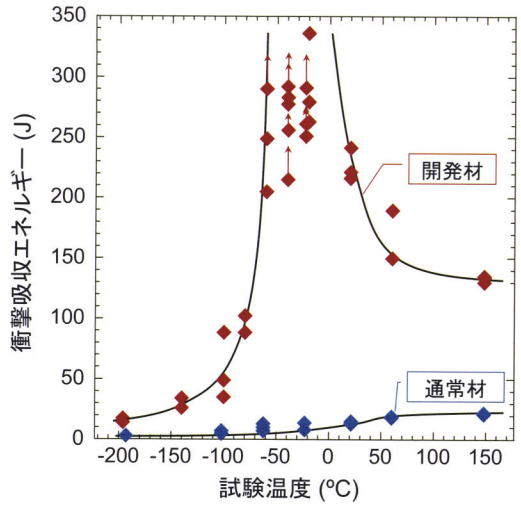


図3 0.4%C-2%Si-1%Cr-1%Mo鋼の加工熱処理材（開発材）と通常焼入れおよび焼戻し材（通常材）の衝撃吸収エネルギーと試験温度の関係

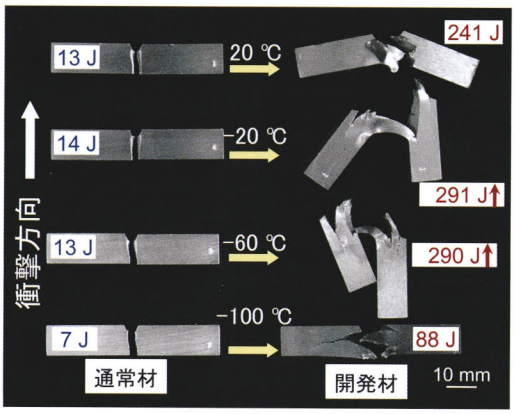


図4 シャルピー衝撃試験後のVノッチ試験片の外観

室温降伏強さ 1840MPa で低合金鋼組成である開発材料は、寒冷地の資源採掘用機器部品などを含めて多くの軽量高強度部品への適用が期待されている。また、本研究で見出されたナノ－ミクロの階層的組織制御のコンセプトは、チタンなどの他の金属材料へも適用可能である。さらに、低温になるほど靭性が向上するという現象は材料科学的に見ても興味ある課題であり、破壊の基礎研究分野の活性化にもつながるものと期待している。

3-3 メンテナンスフリーの耐食技術 6,7)

耐食鋼のテーマでは、表界面への元素の濃縮技術確立により耐食性向上を達成することを目指した。まず、ナノ皮膜の構造・組成・強度の解析技術を新たに確立し、耐食性皮膜のキャラクタリゼーションを詳細に検討した。特に、海浜地域で暴露した高耐食性耐候性鋼について、さび層を収束イオンビームで切り出し、透過電子顕微鏡を用いて状態解析を行い、耐食性皮膜のナノレベル解析技術を確立した[6]。

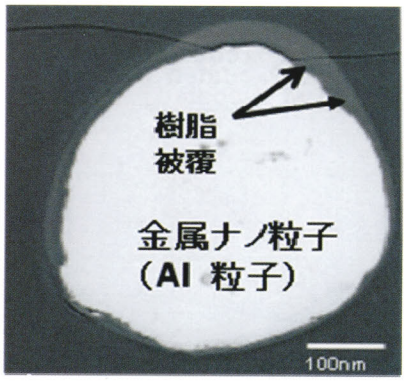


図5 樹脂被覆金属ナノ材料

次の段階では、このナノ解析技術をもとに高耐食性ナノ皮膜の形成技術を確立した。形成手法は、化成処理を利用した外部からの合金元素供給という全く新しいプロセスに取り組み、これによって腐食環境に強い材料を新たに開発した。ここで、耐食皮膜の達成の鍵となるのは、耐食性ナノ材料の創製である。AlおよびSiのナノ金属粒子を核として樹脂で表面被覆を行ったナノ材料の創製に成功し（図5）、特許出願を果たした[7]。

さらに、ナノ材料の表面樹脂の被覆率を変化させることにより反応速度を制御する技術を確立した。図6は、樹脂被覆金属ナノ材料の化学反応特性を求めたものである。Alナノ粒子から発生する水素量は表面樹脂量(wt%)で変化し、表面樹脂量で化学反応性を制御することが可能となっている。

このナノ材料の耐食効果により革新的耐食性の付与を達成することが可能となった。これまで提案されている多くのナノ材料のなかにおいて、本ナノ材料のように反応速度制御を達成できるものは他に全く見られず、徐放性を付与させたことは、極めて新規性が高い。

今後は、このナノ材料を耐食向上微粒子として利用し、実際の表面処理皮膜システムを創製していく。耐食性微粒子の反応速度を制御することで短時間から長時間まで皮膜システムの高耐食性を維持することが可能であると推察される。

このように本ナノ材料および高耐食性ナノ皮膜の形成技術は、極めて革新的であり、世界をリードしている。これにより、社会インフラの腐食劣化に対して、革新的な表面処理法の指針提示が可能となった。

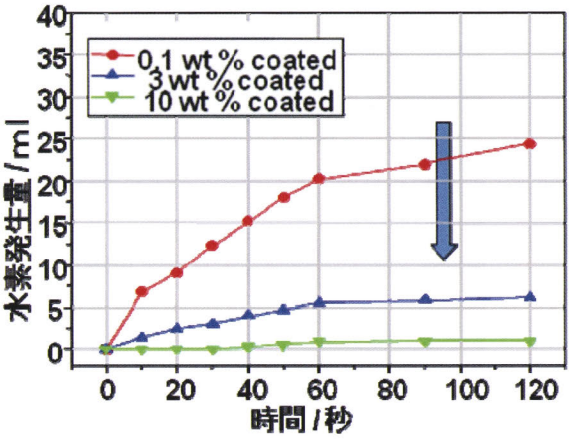


図 6 樹脂被覆金属ナノ材料の化学反応特性

3-4 高効率火力発電のための耐熱鋼 [8, 9]

粒界ナノ析出物の高温における遷移やクリープ変形機構に立脚して、高温長時間クリープ強度向上や溶接継手部のクリープ強度劣化を抑制する合金設計指針を明確にし、従来鋼の使用上限温度 610℃を超える 650 ℃で使用可能なフェライト系耐熱鋼を達成することを目的とした。あわせて、実用化に必要な実プラント・主蒸気管サイズのパイプ製造性やパイプ溶接性を民間企業と共同で検討した。これにより、高効率で CO_2 を削減できる次世代火力発電プラントの実現に寄与できる。

フェライト系耐熱鋼は、オーステナイト鋼や Ni 基合金に比べて低熱膨張、高熱伝導度、低合金元素量、低価格の特長を有するが、600℃以上で長時間使用するとマルテンサイト組織の回復・軟化が進行し、クリープ強度が劣化するため、プラント高温化の障害になっていた。本研究では、粒内の大部分で強化が十分であっても、旧オーステナイト粒界近傍でマルテンサイト組織の回復が進行すると局所的にクリープ変形が促進され早期に破断するという機構解明に基づいて、粒界に偏析し易いボロンを活用して粒界近傍の微細な炭化物やマルテンサイト組織の長時間安定化を図り、さらにナノサイズ MX 窒化物による析出強化を複合活用した。

その結果、ボロンと窒素の添加濃度が低く焼きならし温度（1100℃）で固溶する場合は、650℃でボロンの効果と MX 窒化物の効果が加算的に作用し、添加濃度に応じてクリープ強度は顕著に増大すること、ボロンと窒素を過剰に添加すると、焼きならし熱処理中に粗大な窒化ホウ素（BN）が生成し、特に固溶ボロンが激減するため長時間でクリープ強度が劣化することを明らかにした（図 7）。ボロン濃度が 140 ppm の場合、焼きならし温度で固溶する窒素は最大で約 95 ppm とわずかである。

従来鋼の溶接継手部の劣化は深刻であるが、焼きならし温度でボロンが固溶する場合、溶接時の加熱中の α/γ 相変態挙動が従来鋼とは異なり、溶接熱影響部の微細組織が母材部とほぼ同一となるため、タイプ 4（Type IV）損傷と呼ばれるクリープ強度劣化は起こらないことを、650℃で 3 万時間程度までのクリープ試験で明らかにした。タイプ 4 損傷による劣化を防止できることを見出したのは本研究が初めてである。α/γ相変態挙動が異なる機構として、ボロンの粒界偏析によって拡散型相変態が遅延するモデル

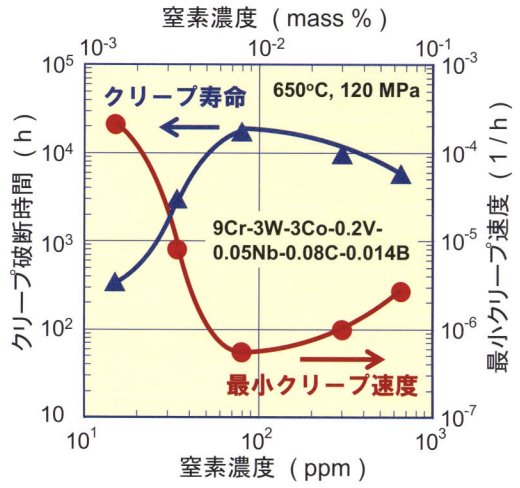


図7 140 ppm ボロン添加9Cr鋼のクリープ強度に及ぼす窒素添加の影響 (650℃)

を提案した。

固溶ボロンとナノサイズMX窒化物による母材のクリープ強化、および、固溶ボロンによる溶接継手のタイプ 4 損傷抑制を基に新たな 9% Cr 鋼（MARBN）を合金設計した。MARBN は、従来のボイラ用フェライト系耐熱鋼の中で最高強度の P92 鋼と比較して 650℃で母材のクリープ強度が非常に高い上に、溶接継手でもクリープ強度劣化を示さないことから（図 8）、650℃級材料として有望である。

実プラント・主蒸気管サイズのパイプ製造やパイプ溶接が MARBN で可能であることは、NIMS と民間企業との共同研究で 3 トン溶解インゴットを用いて実証した（図 9）。

MARBN は、国が推進する A-USC（高効率火力発電）プロジェクトで主蒸気管用フェライト系耐熱鋼の候補材の一つに挙げられ、現在、実用化のための各種試験が民間企業主導で行われている。

3-5 構造体の特性向上を図る溶接技術

能率が良いために構造体化技術として広く使用されている溶接技術（消耗電極式溶接：GMA 溶接）では、安定な溶接施工を行うために、数%の酸素や数十%の二酸化炭素を含んだシールドガスが使用される。その結果、溶接金属（溶接継ぎ手部）の酸素量が増加し、延性や靭性が低下する（図 10 の通常溶接施工法）。

優れた特性を持つ材料の開発にともない、当然のことであるが、これらを構造体化することが必須とされ、構造体自身にも高い性能が求め

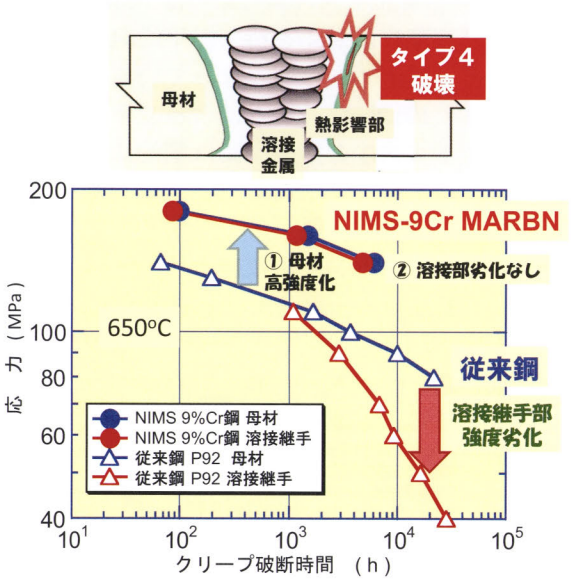


図8 MARBN鋼（開発材）と従来鋼P92の母材および溶接継手のクリープ試験結果 (650℃)

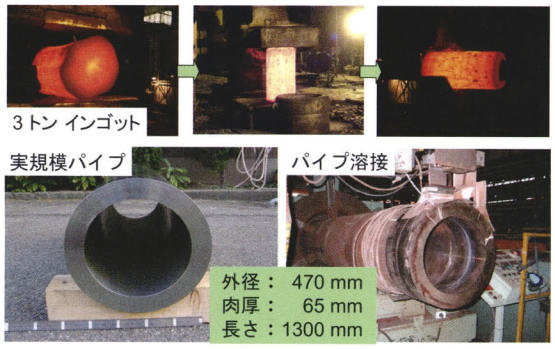


図9 MARBN鋼（開発材）の実規模パイプ製造およびパイプ溶接（NIMS-民間企業 共同研究）

られる。特に、高強度材料や低温用鋼などでは、高能率な溶接ができると同時に、高性能な溶接継ぎ手の形成を可能とする GMA 溶接が求められる。重要な継ぎ手性能の 1 つとして靭性があげられる。GMA 溶接で靭性を確保するためには、酸素や二酸化炭素などの酸化性ガスを含まない純アルゴンをシールドガスとして使用し、溶接金属の酸素量を低減することが有効である。しかしながら、シールドガスを純アルゴンとすると溶接が不安定となり、図 11 に示すような蛇行ビードを形成し、実用化は不可能とされた。

そこで、純アルゴンシールドガスでも安定な GMA 溶接を可能とするために、溶接ワイヤの溶融挙動を解析し、図 12 に示すように、直径 1.2mm のワイヤを 2 重構造とした同軸複層ワイヤを開発した [10-12]。中心部（芯線）の径は

0.6mm、外周部厚さ（フープ）は 0.3mm で、中心と外周部に融点差を持ち、平均組成は溶接ワイヤとして適正な組成となっている。このようなワイヤ構造にすることによって、純アルゴンシールドガス中の溶接挙動は劇的に変化し、安定な溶接が世界で初めて可能となった。その結果、溶接の靭性は図 10 で示すように改善され、純アルゴン GMA 溶接施工技術が確立できた。この技術をベースとして、実用化に向けた研究を NEDO プロジェクト（2007-2011 年）で展開した。

NIMS ではこれまでに溶接時の残留応力を低減できる低変態温度溶接材料を開発している。これを同軸複層ワイヤとして、純アルゴン GMA 溶接施工を行えば、構造体の疲労強度向上による寿命延長、靭性や延性の改善などが期待でき、老朽化した社会鋼構造インフラ設備の補修・補強のみならず、設備の再生につなげることができる。さらに、喫緊の課題となっている地震等でダメージを受けた鋼構造物の補強・補修溶接技術としての適用が期待できる。

一般的に溶接すると性能が低下すると言われるが、その常識に反し、性能向上を図ることができる革新的溶接プロセスとして今後の適用拡大を目指している。

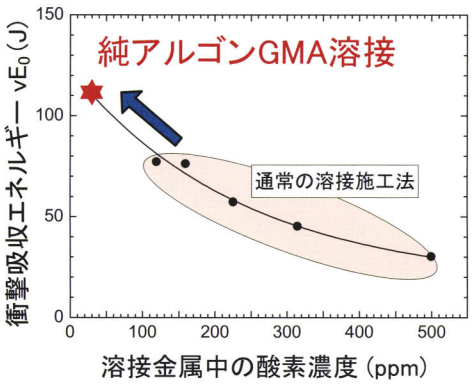


図10 通常溶接施工法により作成した溶接部の吸収衝撃エネルギーと、開発溶接法(純アルゴンGMA溶接)により作成した溶接部の吸収衝撃エネルギー



図11 純アルゴンシールドガスを用いた通常のGMA溶接施工法で形成される溶接ビード

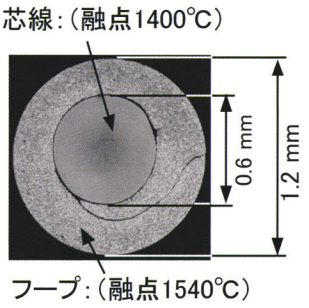


図12 純アルゴンGMA溶接を可能にする同軸複層ワイヤ

3-6 組織－力学関係の解析技術の高度化

ナノ－ミクロの階層的組織において、組織－力学関係の解明に必須となるナノレベルの力学特性解析技術の高度化を達成した。この解析技術は、「開発材料はなぜ優れた特性を示すのか」という WHY に応えるとともに、メカニズム解明を通してさらに優れた材料の開発指針の構築につながる。これまでに取り組んできた解析技術の高度化の一例としてナノインデンテーション法の応用を示す。

力学特性を支配する重要な組織因子である結晶粒界に着目し、荷重下において nm 以下の分解能で変形量を測定できるナノインデンテーション法を応用して、粒界近傍における変形挙動を解明した。Fe 合金において、荷重－変位曲線上に pop-in と呼ばれる塑性変形開始挙動が現れることを明確にし、粒内よりも粒界ではより低い応力で塑性変形が開始することを明らかにした（図 13）。この結果は、粒界近傍に有効な転位源が存在することを示唆しており、粒界強化機構の理解に大きく寄与した[13]。

組織－力学関係の解析手法をさらに高度化するため、透過電子顕微鏡内その場ナノインデンテーション技術の開発を行った。TEM によって変形中の転位運動をその場で観察し、同時に計測される荷重－変位曲線との関係を解析することによって、変形組織と力学挙動の関係が明確化される。Fe-Si 合金に応用した結果、bcc 金属中の易動度が低いらせん転位が多く観察され、これらの転位運動が変形抵抗を支配していることが明らかとなった[14]。また、pop-in として特徴的に現れる変形抵抗の急激な低下は、転位密度の急激な上昇に伴って発現することが明らかとなった（図 14）。これは、転位の増殖速度が流動応力に影響することを示唆する重要な結果である。

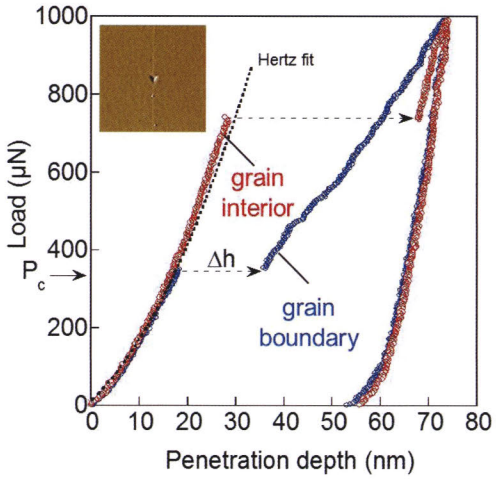


図13 Fe合金の粒界上および粒内のナノインデンテーションで得られた荷重－変位関係（左上は粒界上の圧痕SPM像）

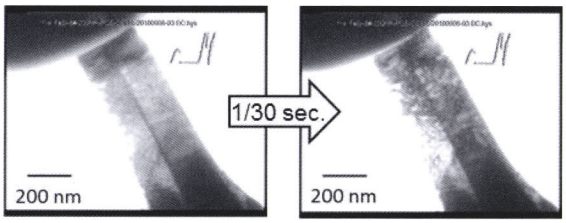


図14 Fe合金のTEM in-situナノインデンテーションで得られた急激な流動応力の低下に伴う転位密度増加

4．今後の研究動向

長期的視点からは、溶解、鋳造、鍛造、圧延、熱処理、接合などの基盤プロセス技術を、先進的な解析・計測技術とともに材料研究における両輪として位置付け、これらを最大限に活用した研究を今後も継続して遂行する。その中でも元素戦略的視点に基づいた研究に重点をおき、特性発現のための元素機能を解明することによって希少元素に頼らない高性能な構造金属材料の開発に向けた研究を推進する。これらの研究は、NIMS 第三期中期計画では元素戦略材料センター構造材料ユニットにて主として実施される。

中期的視点としては、震災後のインフラ復興のために、現在までに得られた研究成果を最大限に生かす取り組みを行う。塗装メンテナンスフリーの橋梁のための表面処理耐食技術、高能率高安全を達成する溶接技術、緊急補強材としての高強度高靭性鋼などが候補に浮かぶ。これらは NIMS 全体としての取り組みの中で進めていく。

参考文献

1) H. Somekawa, Y. Osawa, A. Singh, T. Mukai: Scripta Mater., **61** (2009) 705.
2) PCT/JP2010/050575, PCT/JPN2009/060188
3) Y. Kimura, T. Inoue, F. Yin, K. Tsuzaki：Science, **320** (2008) 1057.
4) 木村勇次：ふぇらむ、**14** (2009) 154.
5) PCT/JP2006/323248
6) T. Nishimura: Corrosion Science, **52** (2010) 3609.
7) T. Nishimura and I. Miura: Japan Patent 2009-066210 (2009), submitted.
8) F. Abe: Sci. Technol. Adv. Mater., **9** (2008) 013002.
9) F. Abe, M. Tabuchi, S. Tsukamoto and T. Shirane: Intern. J. Pressure Vessels Piping, **87** (2010) 598.
10) T. Nakamura, K. Hiraoka: STWJ, **13** (2008) 25.
11) T. Nakamura, K. Hiraoka: Quarterly Journal of JWS, printing (2011).
12) 特願 2005-20309、特願 2005-171434
13) T. Ohmura and K. Tsuzaki: J. Mater. Sci., **42** (2007) 1728.
14) L. Zhang, T. Ohmura, K. Sekido, K. Nakajima, T. Hara and K. Tsuzaki: Scripta Mater. **64** (2011) 919-922.

次世代太陽電池センターの２年

―高効率及び低コストの次世代太陽電池を目指した光電変換機構の解明と新規構造・材料開発―

センター長　韓 礼元

１．センターの目的

次世代太陽電池センターは、地球温暖化防止や深刻化するエネルギー問題解決の為、2009年３月に発足した。現在実用化されている、結晶シリコン太陽電池の課題（原料不足・高発電コスト）を解決し、太陽電池を社会へ飛躍的に普及させるべく、新材料による次世代太陽電池の創製を目的とする。

２．活動概要

当センターでは、低コスト次世代太陽電池の高効率化技術の確立を目指して、光電変換機構の解明、新規電池構造の創出、新たな電池材料の創製を主な研究課題として、色素増感太陽電池、有機薄膜太陽電池、量子ドット太陽電池、多接合化合物太陽電池、薄膜シリコン太陽電池の５つの太陽電池研究を推進している。本報告では紙面の都合もあり、次世代太陽電池として最も注目されている色素増感太陽電池、有機薄膜太陽電池、量子ドット太陽電池について記載する。

３．研究成果

3-1 色素増感太陽電池の研究

色素増感太陽電池（図 1）は酸化チタン（TiO_2）、増感色素、ヨウ素系電解質などの、資源的な制約が少ない廉価な材料で構成され、高温・高真空プロセスを使用しない、大量生産に適した構造であることから、モジュールの生産コストを大幅に下げる可能性を有し、低コスト次世代太陽電池として注目されている。また色素を変えることでカラー化、基板材料をプラスチックに変えることでフレキシブル化も可能である。低コストでデザイン性に優れた色素増感太陽電池が実用化されると、住宅、工場、交通機関のありとあらゆる場所に設置できると期待されている。しかし、色素増感太陽電池はシリコン太陽電池に比べて、エネルギー変換効率が依然低いのが現状である。電池内部の電荷輸送などのデバイス物理の解明など、高い変換効率を得るための基礎研究を行っている。

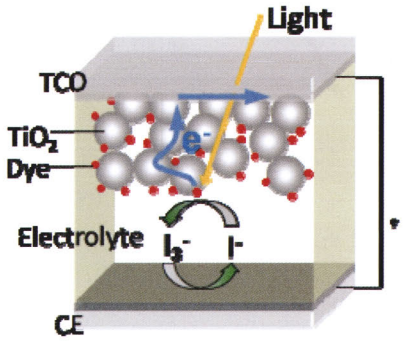


図１ 色素増感太陽電池の模式図

3-2 メカニズムの研究

色素増感太陽電池において、電解液中の4-*tert*-ブチルピリジン（TBP）などの添加物は開放電圧（Voc）を向上させるために使用されるが、TBP の添加は Voc の向上と共に短絡光電流（Jsc）低下を引き起こす。Voc と Jsc のトレードオフのメカニズムを解明し、TBP によって Jsc を維持しながら Voc を向上できれば、変換効率 15%も可能である。一般的に、Voc と Jsc のトレードオフは、TiO_2 表面での TBP 吸着が TiO_2 を負に帯電させるため、TiO_2 のフェルミ準位が高エネルギー側にシフトし、色素から TiO_2 への電子注入効率が低減したと考えられている。しかし、実際に TiO_2 の正確なフェルミ準位を計測することは難しいため、過渡吸収分光法や計算化学において間接的な方法で推測されていた。今回、TiO_2 多孔膜の擬フェルミ準位（QFL）を検知するため、色素増感太陽電池の TiO_2 膜上に Ti 電極を挿入した（図 2）。陽極である透明導電性酸化物（TCO）電極と陰極である対極に加え、Ti 電極の３つの異なる電極を有した色素感太陽電池を作製し、TBP を電解液に添加した時の TiO_2 膜の QFL の影響を調べた[1)]。陽極と陰極間の印加電圧を変えて光電流と陰極に対する Ti 電極の電位を検知した。Ti 電極の電位が QFL に相当する。電解液に加える TBP 量が増加するのに伴い、QFL の高エネルギー側へのシフトが初めて確認され、色素増感太陽電池の Voc 向上に寄与していることを示し

た。短絡状態でもTBPによるQFLの高エネルギー側へのシフトが初めて確認されたことで、TBPのJscに与える影響を研究する上で重要な情報が得られた。

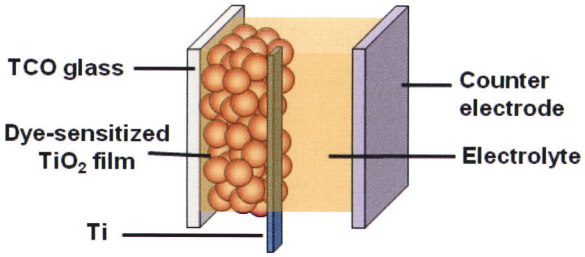


図2 TiO_2膜における擬フェルミ準位(QFL)を検知するためTi電極を挿入した3極式色素増感太陽電池

3-3 デバイスの高効率化研究

色素増感太陽電池の TiO_2 膜について検討を行った。粒径分布による光閉じ込め効果の解析を行い、800 nm 近辺の光をより多く閉じ込めるため、各層の粒径や粒径分布を適正化した。また、TiO_2 膜電極を多層化し、より一層、光閉じ込め効果を向上させることができた。さらに、色素吸着時の添加剤の濃度や吸着条件などの検討を行った。添加剤の使用は TiO_2 表面における色素の会合防止に有効であることが分かった。その結果、効率 11.1%を達成できた（図 3）。当センターにおいても、色素増感太陽電池の世界最高効率を実証した。

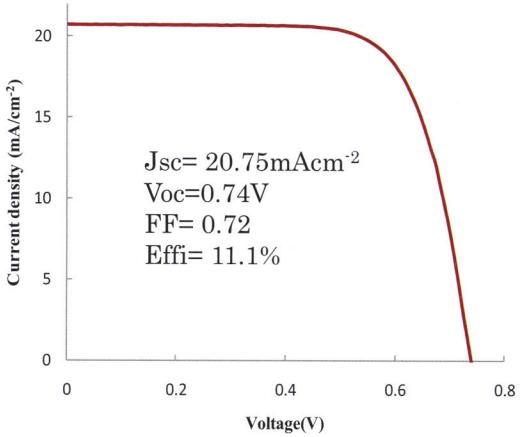


図 3 NIMS でのセル変換効率

3-4 高性能材料の開発研究

高効率化のため、増感色素の近赤外領域の光感度の向上が重要となる。ここで、βジケトナートターピリジンルテニウム（Ru）錯体構造に種々の置換基を導入した[2]。その結果、新規 Ru 錯体は増感色素として可視光から近赤外光（350 nm から 1000 nm）までの広い波長領域において高い光電変換特性を示した。

また通常用いられるチオシアナート単座配位子（NCS-）に対し、長いアルキル鎖を有するβジケトナート二座配位子をRu金属に配位させた新規錯体色素を設計・合成した。本色素は、可視光波長領域において高い外部量子収率を有することが分かり、浸漬時の共吸着剤が不要となることが分かった[3]。本増感色素の開発により、色素増感太陽電池の高効率化の手掛かりをつかんだ。

ナノポーラス材料中の電荷移動を向上する目的で、細長いTiO_2ナノロッドを新たに作製した[4]。TiO_2ナノロッドは細長い形状に加え、結晶構造がルチルであるため、光屈折率がアナターゼやブルカイトに比べて大きく、光閉じ込め効果を有効に発揮できることが分かった（図4）。

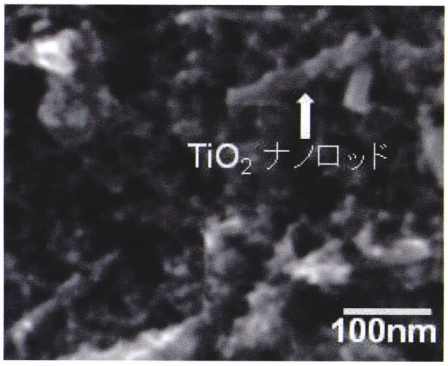


図4 TiO_2ナノロッドのSEM像

3-5 有機薄膜太陽電池の研究

有機薄膜太陽電池（図 5）は、色素増感太陽電池と同様に、低コストでデザイン性に優れた太陽電池として盛んに研究が行われている。正孔輸送性と、電子輸送性をそれぞれ示す有機分子を積層した低分子型太陽電池と、正孔輸送性を示すポリマーと、電子輸送性を示すフラーレン誘導体が、ナノレベルで混合したバルクヘテロ接合の高分子型太陽電池に分けられる。当センターでは、低コストが可能な高分子型を中心に、材料から分子の電子状態・配列から半導体物性までの基礎研究を行うことで高い変換効率を目指している。

現在、p 型のπ共役高分子と n 型の可溶性フラーラン誘導体の混合薄膜を用いたバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池は、進捗が目覚ましく、材料やデバイス構造は公開されていないが、2011 年にはエネルギー変換効率 8.3%が得られ

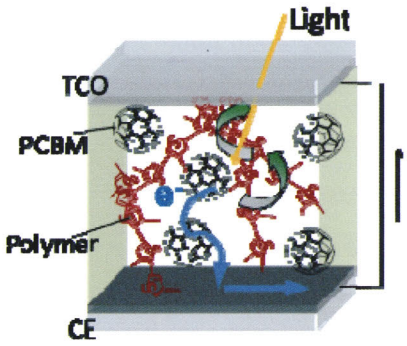


図5 有機薄膜太陽電池の模式図

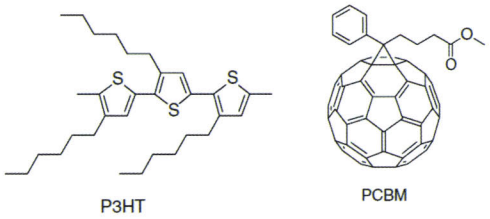


図6 P3HTとPCBMの構造式

ている。当センターでは、バルクヘテロ型有機薄膜太陽電池で一般的な材料およびデバイス構造を用いて、標準的な特性を有する有機薄膜太陽電池の作製を試みた。また、その過程において、有機薄膜太陽電池の問題点や改善点の抽出を行った。

材料は正孔輸送性のポリチオフェン誘導体である P3HT と電子輸送性の可溶性フラーラン誘導体 PCBM を用い（図 6)、ガラス基板/透明電極 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM（1:1（重量比））/LiF/Al のデバイス構造を作製した。この有機薄膜太陽電池を AM.1.5 の疑似太陽光下で電流-電圧測定を行い、太陽電池特性を導出した。

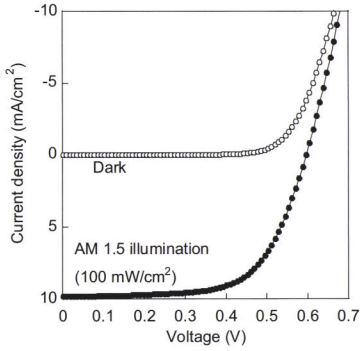


図7 P3HTとPCBMを用いた有機薄膜太陽電特性

上記のデバイス構造で得られた太陽電池特性は、短絡電流 Jsc=9.9 mA/cm²、開放電圧 Voc=0.64 V、フィルファクターFF=0.64、エネルギー変換効率 Eff=3.8%であった。（図 7）

国内学会では同様の材料でエネルギー変換効率 1～2%の報告が多く、当センターで作製した標準太陽電池は高い特性を有していることが分かる。また、PCBM として C70 の PCBM を用いた場合では、Jsc=11.1 mA/cm²、Voc=0.59 V、FF=0.66、Eff=4.3%が得られた。この太陽電池における外部量子効率（IPCE、外部回路を流れる電子数/入射した光子数）を図 8 に示す。

570 nm に 77%の P3HT の光吸収に由来した高い IPCE が得られており、その波長での ITO 透明電極の透過率が 83%であることを考えると、内部量子効率（外部回路を流れる電子数/吸収した光子数）はほぼ 100%となる。P3HT に代わって変換効率の大幅な向上には、IPCE を長波長側に拡大して高い Jsc を得るための新規材料の開発が必要である。

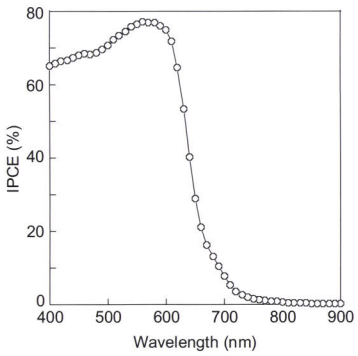


図8 P3HTとC70PCBMを用いた有機薄膜太陽電池のIPCE

そこで当センターでは 2010 年度より、他研究機関と共同で、均質なアモルファス薄膜を形成し、誘導体を合成しやすいトリフェニルアミン系太陽電池用材料の開発を行ってきた。トリフェニルアミン系材料は、本来、有機 EL の正孔輸送材料として開発され [5]、吸収波長が 400 nm 以下であるため、太陽電池材料としては利用出来ない。そこで吸収波長を長波長化するようにトリフェニルアミン（ドナー）とベンゾチアジアゾール（アクセプター）を同一分子に有する材料を開発した。（図 9）

これらの材料は、吸収波長が 550 nm 付近にあり、有機 EL 材料から太陽電池材料への展開が可能になった。アモルファスであること、分

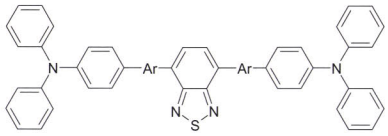


図9 開発したトリフェニルアミン－ベンゾチアジアゾール材料

子内にアクセプターを有することから、正孔移動度は 10^{-5} cm²/Vs 程度（P3HT は 10^{-3} cm²/Vs 以上）、と低かったが、正孔移動度の低い材料においても混合する PCBM 比率や膜厚の最適化により Eff=1%を達成した[6]。これらの材料は、予備実験段階での材料であったが、同様の骨格で新規開発した材料（正孔移動度 10^{-4} cm²/Vs）を用いた太陽電池では Jsc=7.5mA/cm²、Voc=0.92V、FF=0.39、Eff=2.7%の特性が得られている。特筆すべきは高い Voc である。この電圧を維持しつつ、材料開発による Jsc の向上、有機/電極界面の改良により FF を向上させ、P3HT の太陽電池特性を超える新規材料を開発することが次期の目標である。

3-6 量子ドット太陽電池の研究

当センターでは、量子ドット（QD）を利用した中間バンド型太陽電池（図 10）を対象に研究を行った。この太陽電池の特徴は、伝導帯と価電子帯の間にバンドを形成することで、バンドギャップより低いエネルギーの光も吸収できることである。効率は理論的に約 63%という非常に高い値が予測されている。この太陽電池の課題は、実際に中間バンドが理論で予測されるように機能するかどうか、および中間バンドの実現である。中間バンドの候補として、量子ドットが注目されている。量子ドットは、数十ナノメートルの大きさで、電子や正孔を 3 次元的に閉じ込めることができ、離散的な電子状態を有することが大きな特徴である。量子ドットを用いて中間バンドを形成するには、近接して配置された量子ドットを周期的に作る必要がある。

中間バンド型太陽電池について、我々のグループは二つの取り組みを行っている。一つは格子整合系量子ドットを用いた太陽電池で、もう一つは積層多重量子井戸構造を利用した太陽電池である。

（1）格子整合系量子ドット太陽電池

歪みを利用した自己形成手法では、積層化によって結晶性が劣化することが知られている。そこで我々のグループでは、歪のない格子整合系の量子ドットを用いて研究を行っている。量子ドットの作製には、当機構で開発した液滴エピタキシー法（液滴形成とその結晶化の二つのステップからなる量子ドットの自己形成手法）を用いた。

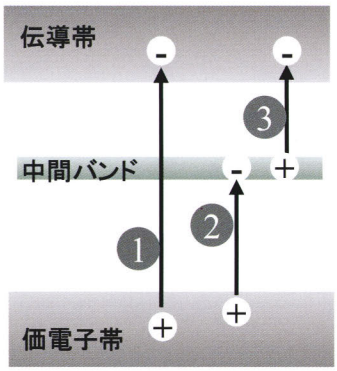


図10 中間バンド型太陽電池の概念図

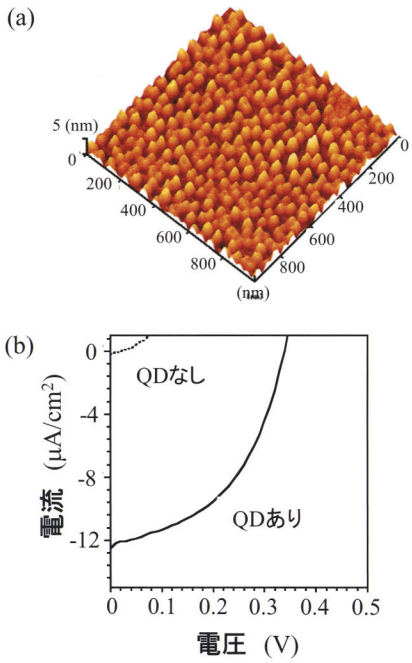


図11 AlGaAs上に形成したGaAs量子ドットの原子間力顕微鏡像(a)と量子ドットのある太陽電池とない太陽電池の電流電圧特性(b)

図 11(a)は GaAs 量子ドットの原子間力顕微鏡像である[7]。この量子ドットを 5 層積層した構造を有する太陽電池を作製した。量子ドットによる光電流を検証するために、ソーラーシミュレータに 700 nm 以下の光をカットするフィルターを取り付けて電流電圧特性を測定した。その結果を図 11(b)に示す[7]。量子ドットの無い

太陽電池と比較し、量子ドットの有る太陽電池では、明瞭な光電流が得られていることが分かる。今後の課題は、量子ドットの高密度化と近接構造による多層化を実現し有効な中間バンドを形成すること、および中間バンド型太陽電池の動作原理の基本である2光子吸収による光電流の検証である。

（2）多重量子井戸型太陽電池

自己形成量子ドットを用いて、中間バンドを形成するには大きな技術的課題がある。そこで、電子ドット間の結合の電子状態が素子特性に与える影響や結合構造における課題を明らかにする目的で、量子ドットの代わりに量子井戸構造を用いて研究を進めた。なおこの構造では、積層方向にミニバンド（中間バンドに対応）が形成される。

図12は、結合のある多重量子井戸(b)と結合のない多重量子井戸(a)の二つの太陽電池の電流電圧特性の結果である[8]。照射した光は、障壁層のバンドギャップより低いエネルギーである。その結果、結合の無い構造では単調に電流が減少するのに対し、結合のある構造では、低バイアス領域から電流が大きく減少することを見出した。結合構造における光電流の急激な減少は、光照射で生成したキャリアの蓄積が関与していると考えている。今後は、量子構造から効率的にキャリアを引き抜く手法の開発が課題となる。

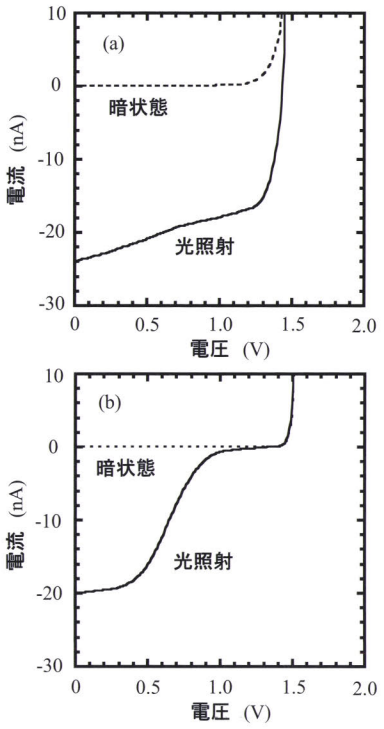


図12 結合のない多重量子井戸(a)と結合のある多重量子井戸(b)太陽電池における電流電圧特性．測定温度は77 K

4．今後の研究動向

2020年までに温室効果ガス25%削減に貢献する為、次世代太陽電池の高効率化、低コスト化を目指した次世代太陽電池（色素増感太陽電池、有機薄膜太陽電池、量子ドット太陽電池）に特化して材料開発を行う。

色素増感太陽電池は、現在、変換効率11%を達成したため、企業を中心に信頼性、大面積化などの実用化研究が行われているが、2020年の国の太陽電池発電コスト目標（14円/kWh）を達成するためには、変換効率を更に引き上げることが不可欠である。引き続き、メカニズムの解明による材料とデバイス開発を行い、変換効率の向上を目標とする。

有機薄膜太陽電池においては、現在報告された変換効率は8%であり、携帯端末などの室内用太陽電池として米国を中心に研究が活発に行われている。室内光は光強度が弱いため、実用化するには高い変換効率が必要と言われている。従って、高光捕集能・高キャリア移動度を兼ね備えた新規材料開発を中心に行うとともに、デバイスメカニズムの解析で変換効率向上の手段を明確化する。

量子ドット太陽電池においては、40%以上の変換効率が理論的に予想されており、超高効率化とともに太陽電池の低コスト化が期待され、量子効果や電荷分離に関する基礎研究がなされている。しかし、まだ量子効果による大電流の取り出しなど発電原理の確認には至っていない。2030年以後の国の太陽電池発電コスト目標（7円/kWh）を達成するため、変換効率40%以上の量子ドット太陽電池の動作原理を検証する。3つの太陽電池に共通して、電池性能がナノ材料や各界面における構造やエネルギー状態、電荷移動過程に大きく依存する。次世代太陽電池の性能を向上するためには、ナノ材料や各界面における光励起電子移動過程について、高感度で高速時間分解能を有する、過渡吸収分光法による計測を行い、更にナノ材料や各界面の構造やエネルギー状態をシミュレーションによる解析を行うことで、計測と計算を対比させ、新規材料とデバイス構造の設計指針を得たいと考えている。

参考文献

1) S-F. Zhang, M. Yanagida, X. Yang, and L. Han: App. Phys. Exp. in press.
2) S. Gao, A. Islam, Y. Numata, and L. Han: App. Phys. Exp. **3** (2010) 062301.
3) S. P. Singh, A. Islam, M. Yanagida, L. Han: International Journal of photoenergy. (2011) 757421.
4) W. Peng, M. Yanagida, and L. Han: J. Nonlinear Opt. Phys., **19** (2010) 673.
5) T. Yasuda, T. Suzuki, M. Takahashi and T.sutsui: Chem. Lett. **38** (2009) 1040.
6) T. Yasuda, T. Ishi-i and L. Han: J. Photopolym. Sci. Tech. **23** (2010) 307.
7) T. Noda, T. Mano, M. Elborg, K. Mitsuishi, K. Sakoda: Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials, **19**(4), (2010)681.
8) T. Noda, T. Mano, K. Sakoda, and H. Sakaki: Phys. Status Solidi C **8** (2) (2011) 349.

その他

【書籍】

1) 韓礼元: 太陽電池の基礎と応用 (2010) 258.
2) 韓礼元: 有機エレクトロニクス 2011 新市場を切り開く (2010) 80.
3) 韓礼元: 太陽電池　革新技術全集 2009 年版 (2009) 464.
4) 韓礼元、柳田真利: 仕事関数・イオン化ポテンシャルの計測・評価と制御・利用事例集 (2010) 301.

【特許】

1) A. Islam, S. P. Singh, and L. Han: Japan Patent 264260 (2010).
2) A. Islam, S. P. Singh, and L. Han: Japan Patent 264427 (2010).
3) A. Islam, Z. Chen, and L. Han: Japan Patent 268761 (2010).
4) H. Nakamura, M. Matsuura, T. Maeda, and T. Yasuda: Japan Patent 239746 (2009).

環境エネルギー材料萌芽ラボの５年

ーサステイナブルな未来を創る材料の芽を育てるー

環境エネルギー材料萌芽ラボ長　原田 幸明

１．目的

地球温暖化防止に向けて経済、生活のあらゆる分野で CO_2 発生量削減の取り組みが進められている。この中で最も期待されているのが革新的技術の開発によるエコイノベーションとその普及であるが、環境エネルギー材料はそのさまざまなエコイノベーション技術を具現化するキーテクノロジーである。この環境エネルギー材料の開発には、太陽電池や超伝導材料のように集中的な取り組みで世の中のニーズに応えていく取り組みとともに、長期的な視点から従来とは全く異なるメカニズムの機能原理を発揮する材料や時間をかけて革新的なプロセスを高度化させていく材料技術が必要である。環境エネルギー萌芽ラボは、そのような息の長い基礎研究や抜本的な材料開発を準備し、将来の環境エネルギー材料の基礎の構築を進めた。

２．活動概要

【白金族金属】高温における形状回復効果の評価および組成制御による変態点制御。【エコエネルギー】p-型 $Mg_2(SiSn)$の更なる高性能化と熱電における析出物効果の解明。【照射効果】316 鋼冷間加工材の He 予注入・照射下疲労試験開始と高濃度 He 含有低放射化鋼 10000 時間クリープ試験。【電界放電プロセス】アセトン溶媒の湿式電界紡糸条件の把握。25 および 13μm の極細熱電対の作製。【先進低温工学材料】室温磁気冷凍の共同研究を加速するとともに、水素磁気冷凍の実用化をはかる。【先端機能物性理論】「汎関数くり込み群」の対象とする物質群の拡張と高温超伝導性や量子臨界性の解明。【量子理論物性】熱エネルギーを電流やスピン流へと変換する。「熱電・熱スピン量子ホール効果」のターゲット物質の理論探索。【有機デバイス】多種多様な有機半導体それぞれの個性が活かせるデバイスの選択、作製、評価。【磁気ナノデバイス】磁性体を含むナノ構造利用の情報記録・演算・通信関連物性現象の開拓とデバイス開発。【nanodynamic 物質 design】高規則性複合酸化物メゾポーラ材の実用化開発。【ナノセラミクス応用】医用ナノセラミクス合成。

３．研究成果

3-1 メゾポーラス吸着センサーの開発

環境浄化の観点から有害元素に対する極微量、高速、かつ可視化可能な吸着センサー材料を開発した。これはシリカに代表されるメゾポーラス材料の内孔表面に高密度で目的元素を捕獲しさらに電荷移動により呈色反応をもたらすものであり（図 1）、ppb オーダーで数分で反応を起こす。これにより、Hg,Cd,Pb,Cr,Cu など[1]に加え、従来困難とされてきた As の即時検出と除去[2]も可能とした。

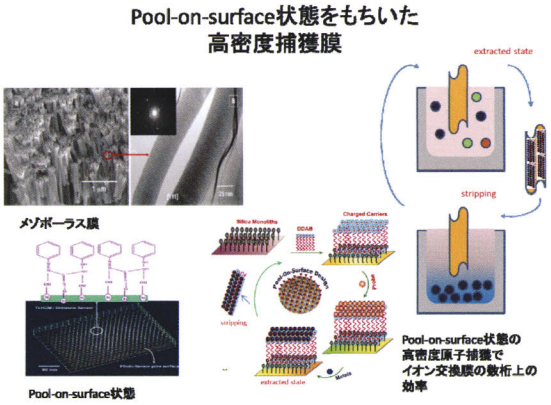


図1 Pool-on-surface状態をも用いた高密度捕獲膜

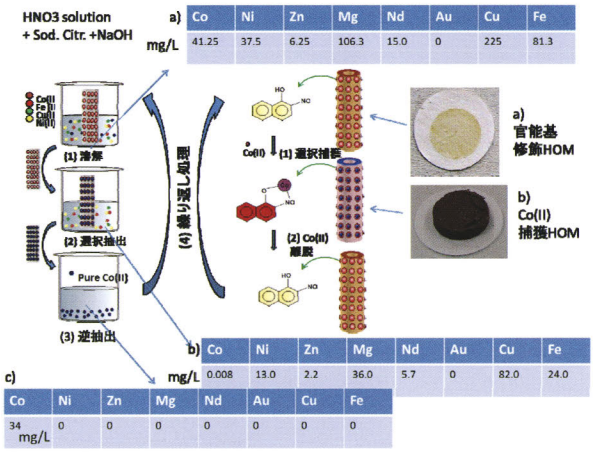


図2 メゾポーラス吸着センサーによるCoの回収

さらに、上記技術を有害元素の検出、除去だけでなく、電子機器などに含まれるレアメタルの希薄溶液からの回収技術への適用を図った。その結果、図2のように携帯電話機の粉砕物（都市鉱石）でNi,Feの高濃度混在状態から微量のCoを選択的に抽出する捕獲膜[3]を開発した。

3-2 微小熱電対の作製に関する研究

熱電対は、熱電能の異なる2本の金属線を接合した温度センサーである。線径が小さい微小熱電対は応答速度が速く、また熱容量の小さな対象を測定するのに適している。

そこで、当グループで開発した微小放電接合技術で、K熱電対の素線である、線径50μmのアルメル線とクロメル線を接合して微小熱電対の作製を行った[4]。

大気中で、高電圧・低電流の放電プラズマを発生させて接合を行うと、図3に示すように放電炎が変化していき、最終的に素線の先端が溶融・一体化して、図4のような測温接点が形成された[5]。

現在、歩留まりは悪いものの、市販の最小線径である13μmの素線を使ったK熱電対の作製にも成功している。

このようにして試作された微小熱電対は、熱応答速度は800℃/sec.以上であり、例えばJIS規格で最小の0.65mm径の熱電対の熱応答速度の40倍以上であった[6]。

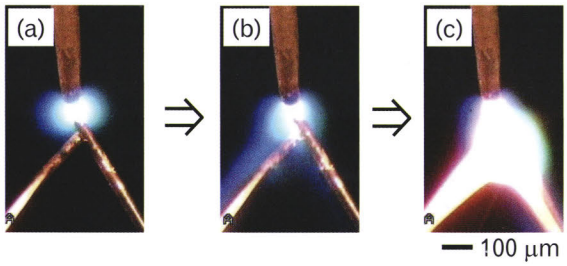


図3 放電炎の変化

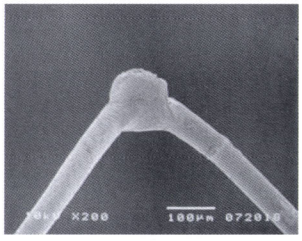


図4 微小放電接合による測温接点

図5は熱容量の小さな測定物を、試作した線径の異なる熱電対で測定した結果で、素線の熱伝導のため、線径が細い方が真値に近い値となった。この結果は、熱分析時に微小熱電対を使うと試料量が少なくともよいことを示す。また、熱分析以外にもマイクロタスをはじめとするオンチップ上の反応操作の研究、あるいは集積回路の熱管理等への応用が考えられ、実際に微小熱電対をハヤブサが持ち帰った試料の熱分析チームに提供して利用された。

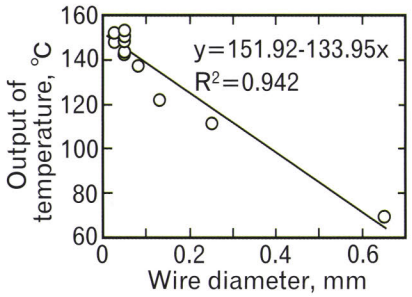


図5 測定に及ぼす線径の影響

3-3 高性能熱伝変換材料

熱電変換は物質中のキャリアによる熱エネルギー輸送現象を応用したソリッドステートのエネルギー変換で、物質に温度差を与えるだけで発電したり、電流を通すだけで冷却や加熱が可能である。したがって、地熱や太陽熱などの再生可能エネルギーや低品位の排出エネルギーによる発電およびフロンレスの冷却・加熱ができ、環境にやさしいエネルギー変換技術といえる。エネルギーや地球温暖化の問題が深刻度を増すなか、エネルギーや廃熱を有効利用して発電を行う高性能な熱電変換デバイスの実現が望まれている。

当グループでは、熱電変換材料として、ケイ化物系および高分子系の材料について研究開発を実施した。主な成果は以下の通りである。

1）ケイ化物系

$Mg_2(SiSn)$系熱電材料について、1)液—固相法で合成した原料インゴットを粉砕・分級、2)平均粒径の異なる原料粉末を調整、3)ホットプレスによる焼結、の合成プロセスを確立して、ミクロンオーダーで結晶粒径の異なる場合でも密度99%以上の焼結体を得た。これにより合成した焼結体を用いて検討した結果、熱電特性に対する結晶粒の影響はほとんど認められないことを明らかにした。さらに、p型$Mg_2(SiSn)$系熱電材料における第2ドーパントの格子間添加

効果についても検討を行った。Ag 添加の $Mg_2(SiSn)$に第2ドーパントとしてLiを添加した結果、Ag＋Liの二重添加はAgのみの添加よりも約 10%変換効率が高くなることを見出した。無次元性能指数 ZT（$=S^2\sigma T/\kappa$、S:ゼーベック係数、σ:電気伝導率、T:絶対温度、κ:熱伝導率）は1.2を達成した。

2）高分子系

大気中で安定な導電性高分子であるポリチオフェン系を対象として、これにヘキシル基、オクチル基およびドデシル基のアルキル基を配した場合、側鎖分子の分子量が大きくなるに従って電気伝導率は小さくなり、それに伴って出力因子（$=S^2\sigma$）も小さくなる傾向を示した。興味深いのは、88～400Kの温度範囲において、いずれも最近接間ホッピングを示し、温度上昇と共に電気伝導率が飛躍的に大きくなる傾向を示したことである。側鎖を有しないポリチオフェンがバリアブルレンジホッピングを示すのとは対照的で、最近接間ホッピングによるエネルギーフィルタリング効果も示唆された。

3-4 白金族金属の有効利用

白金族金属は、触媒として利用されている他、耐熱性、耐酸化性、耐腐食性に優れていることから、エレクトロニクス用単結晶育成のための超高温用「るつぼ」や自動車エンジン用スパークリングプラグ、耐熱コーティング材料などの高温材料、ガラス溶解炉材料としても使われている。白金族金属ほどの耐熱性、耐酸化性、耐腐食性を有する金属はないため、他元素では代替が難しい。また、産出国や生産量が限られているため、機能を落とさずに白金族金属の使用量を減らし、白金族金属の特性を極限まで生かした高機能材料の開発が重要課題である。ところが、白金族金属は、高価であり、また融点が高いことから実験が難しく、状態図、機械的性質、物性などのデータがそろっていないのが現状である。そのため、合金設計を行うには試行錯誤に頼るしかなく、白金族金属・合金の性能を十分に引き出せなかった。そこで、これまでスポットがあたってこなかった超高温材料および、コーティング材料に特に着目し、未解明なことの多い白金系合金の基礎データを構築した。また、排ガス清浄化触媒として白金系金属の需要の半分を占める触媒材料については、安定な原子秩序を持つペルトライド型金属間化合物に着目し、化合物の原子秩序と電子構造を指針とした新たな触媒材料の探索を行うとともに、ナノ粒子合成プロセスを開発した。

主な成果は、下記の通りである。

- 白金族金属の中でも、高温強度に優れるが、耐酸化性に問題があった Ir 合金の有効な表面改質法とそのプロセス条件を明らかにし、超高温において、高強度と優れた耐酸化特性を有する合金開発に成功した。
- ジェットエンジンなどに使用される耐熱材料である Ni 基超合金のコーティング材として白金系の材料が使われているが、従来よりも酸化特性、高温腐食特性に優れたコーティング材の開発に成功し、新たなプロセス法として、電気めっきにも成功した。
- 触媒材料については、活性原子の内殻電子状態が触媒材料探索における有効な指標であることを明らかにし、いくつかの化合物についてはナノ粒子合成も成功した。

3-5 先進低温工学材料と冷却システムの開発

熱と磁性との関わりを調べ、強磁場中で磁性材料が示す発熱・吸磁現象（磁気熱量効果）や熱輸送用特性を応用した先進材料の開発を図り、これを利用したシステム機器への応用を進めている。磁性体を用いる磁気冷凍方式は、高い効率をもつ次世代の冷凍方式として注目されている。その対象は超低温から室温領域まで多岐にわたっており、NIMS においては複数のプロジェクトについて積極的に取り組んできた。

NEDO 水素革新技術プロジェクトでは、磁気冷凍による水素液化実証システムの研究を行い、水素の液化サイクルや予冷サイクルに関する多くの知見を得るとともに、水素貯蔵や輸送に必須な液体水素生成技術への展開をはかった。JAXA 宇宙環境利用プロジェクトでは、ADR 超低温発生装置を NASA とともに開発し、特に新材料 GLF の開発では大きな成果をあげた。この材料は NASA を初めとする主要研究機関で採用されている。また、室温磁気冷凍技術の基礎研究も行い、磁性材料や冷凍サイクルについて多くの知見を得た。これらの研究で中心的に取り上げられている酸化物系磁性材料は、それぞれのシステムで性能の要となっている。例えば、開発された酸化物磁性体 Gd_2O_2S は、超伝導機器の冷却に不可欠な 4K 冷凍機の性能を飛躍的に高めることが実証されており、MRI などの実用機器への利用が拡がっている。

3-6 有機デバイス材料

有機半導体を用いた有機デバイス（有機トランジスタ、有機 EL）は、低コストプロセスの適用、大面積でフレキシブル・軽量化が可能であり、次世代の環境調和型デバイスとして期待されている。本研究では萌芽研究として、既存の材料開発方針に囚われない自由な発想で有機物の機能や個性を活かす材料開発を行ってきた。

有機トランジスタに関する研究は、低分子有機半導体単結晶で隣接分子間のπ電子の重なりを介したキャリア輸送が主流であるが、この輸送には限界がある。その現状を打破するため、高分子の加工性、柔軟性を活かした延伸法により高度に配向したπ共役高分子集合体を作製し、高分子主鎖方向のキャリア輸送を利用した高性能有機トランジスタの可能性を検証した。

具体的にはポリチオフェン薄膜を5倍延伸した配向薄膜上にトランジスタを作製した。飽和電流より求めた平行方向での正孔移動度は 2.7×10^{-3} cm²/Vs であり、延伸方向と垂直に電流を流した場合の移動度（8.0×10^{-4} cm²/Vs）と比較して 3.4 倍であり、主鎖方向での高い伝導性を実証している[7-8]。

一方、有機 EL の開発の主流は、真空蒸着法により正孔輸送層や電子輸送層を積層することで低電力化、高効率化を行っている。今後は低コスト化の為、印刷法等で成膜可能な溶液プロセスが着目されるが、そのプロセスでの積層は下地層を溶かさない溶媒に可溶な材料が必要である。これらの制約の中での材料開発は困難であるが、本研究では民間企業と開発を行った材料を用い、溶液プロセス（スピンコート法）により 3 層の有機薄膜の積層に成功し、高性能、低電力化を実証した。

具体的には透明電極 ITO/ PEDOT:PSS（正孔注入層：水）/ ポリパラフェニレンビニレン誘導体（発光層兼正孔輸送層：トルエン）を積層した。従来であれば、この上に陰極を蒸着して完成（デバイス 1）であるが、本研究ではアルコールに可溶な電子輸送材料を更に成膜し、電極を蒸着した（デバイス2）。この発光材料を用いたデバイスの外部量子効率の最大理論値は 1.8%であり、実際のデバイス 1 では 0.24%、デバイス2 では 1.3%が得られた。このように溶液プロセスに対応した新規材料が電子輸送材料として機能し、正孔と電子がバランス良く再結合したことで最大理論値に近い値を得ることが可能となった。

4．今後の研究動向

環境・エネルギー研究は未来を担う研究であり、またそのような機能素子を生み出すプロセスや材料科学も広い基盤を提供する。すでに第二期の中途から「太陽光発電グループ」はユニットとしての独立を果たしたが、第三期に入るに当たり「エコエネルギー」は電池材料 U へ、「有機デバイス」は太陽光発電 U へ、「先端機能物性理論」は超電導 U へ、「白金族金属」は先進高温材料 U へ先進的な環境エネルギー材料へと展開し、「電解放電プロラス」、「ナノセラミクス応用」は先端材料プロセス U へと展開している。また、「照射効果」は信頼性 U、「低温材料工学」は強磁場ステーション、「量子理論物性」は理論計算科学 U と進んでいる。

参考文献

1) 特願　2010-071178　メソポーラス粉末、金属イオンセンサー及び金属イオン検出方法並びに金属イオン吸着材と金属回収方法
2) 特願　2011-006345　ヒ素（As）イオン吸着素子と、それを用いた水中の As イオン濃度検出方法及び水中からの A s 除去方法
3) 特願　2010-008692　金属イオン吸着剤とそれを用いた金属回収方法
4) 今野、江頭、小林：高電圧微小放電接合法を応用した極細熱電対の作製、Trans JAPAN Soc. Mech. Engin. A, **76** (2010) 708-710.
5) 今野、江頭、小林：熱電対とそれを利用した測温器、日本国特許出願番号 2009-144105 (2009.06.17)
6) 江頭、今野、小林：高電圧放電接合法で作製した極細熱電対の評価、Trans JAPAN Soc. Mech. Engin. A, **76** (2010) 705-707.
7) T. Yasuda, L. Han and T. Tsutsui: J. Photopolym. Sci. Tech.22 (2009) 713.
8) T. Yasuda: Phys. Stat. Sol. (C) **2** (2011) 604.

材料信頼性領域

材料信頼性領域領域の５年

―材料技術による、より安全･安心社会の実現のために―

領域コーディネーター　香川 豊

１．はじめに

材料の破損や破壊による事故を未然に防ぎ、構造体の信頼性を保障する。安全・安心な社会を実現するための研究開発は重要かつ継続性が必要な課題である。しかし、材料技術としては完成されたもの、研究開発が一段落しているものとの認識が強い状況にある。一方、このような状況に反して、構造材料の破損による事故は依然としてなくならないばかりか、過去に社会インフラに使われた材料の老朽化や材料の過酷環境での使用等に安全性が損なわれる件数も増す傾向にある。また、構造体の設計時には予測されなかった劣化や過大な負荷による破損が生じることもある。このような環境で、構造物の安全・安心を確保するためには材料自身の信頼性分野の研究が欠かせないという状況になっていた。

２．領域の組織構成

構造材料の分野で「古くて新しい問題」かつ「解決に長時間を要する問題」に対する解決策を用意するために、2006 年度の中期計画開始時に「材料信頼性領域」を組織した。この領域では、発足当時 3 センターが設けられた。その後、2009 年度にデータシートステーションと材料創製支援ステーション、材料信頼性ラボが材料信頼性領域に加わった。

中期計画初期に材料信頼性領域に設置された前述の 3 センターは構造材料を安全・安心に利用することを考え、①材料が壊れる前、②材料が壊れる時、③材料が壊れた後、という時間的経緯を基に分けることができる。①はセンサ材料センター、②は材料信頼性センター、③はコーティング・複合材料センター（後にはハイブリッド材料センターと名称変更）である。

このように、構造材料の将来の利用技術を考えつつ、材料が使われる状態での時間軸をパラメーターとして大型プロジェクトが行われたことは特筆すべき点であるとともに、この分野の研究者を多く抱えている NIMS の独自性に富む研究活動であったといえる。また、最終的に図 1 中に示した新たな組織を導入したことは 5 年間を経て、本領域のミッションが終了したときに、領域の研究分野が広がり次期プロジェクトにつながる新たな成果が得られる組織となったといえる。

３．領域の成果

ここでは、5 年間のまとめという観点から領域設立当時からの 3 センターの成果に内容を絞り、概要を説明する。なお、この他にも組織編成により途中の年度から参画したグループによっても多くの成果が得られているので、年次報告等を参照していただきたい。

①センサ材料センター

安全で安心な暮らしを脅かす物質や事象が次々に出現している。これらの障害を取り除くには、いち早く災害や危険物を事前に検知することが重要である。センターではこの目的のために、センターメンバーが見いだしたオリジナルな物質・材料の持つセンシング機能を高度化しつつ、新たなセンサ材料・システムを提案することを行った。

対象とするものとしては力、熱、光、ガス（特定の気体）などに対して使用されている材料特性を損なう環境検知のための物質・材料開発及び新規材料を用いたデバイス開発が行われた。材料信頼性センターで行われた腐食予測のためのセンサが構造材料の寿命予測を大きな目的としているのに対し、ここでは材料が置かれた環境下で、いち早く危険を検知するということを目的とした。得られた成果をもとにしたセンサ技術は、従来からあるセンサとの併用で更なる安全性確保に貢献できるといえる。この他にも、センサ材料自体の研究開発だけでなく、デバイス化を目指した研究を推進したことはこの分野の将来の研究開発手法としても重要である。

②材料信頼性センター

CO_2 削減や省資源化のために、高温プラントの高効率化や次世代プラント用の材料では使用環境がより過酷にならざるを得ない状況にある。材料自体及び材料使用時の劣化を判定する手法の開発も重要な成果である。このような環境で利用される構造材料の時間依存特性に関しては

各種疲労試験やクリープ試験方法及び長時間に及ぶ貴重なデーターを取得した。これらの研究成果は長時間の使用を想定した場合には必要不可欠である。近年の電子デバイスのように性能の向上に伴い次々と新しいものに取ってかわる使用方法とは大きく異なるものである。この他にも、長時間クリープでの強度低下に注目した材料寿命評価・事故解析技術、劣化・損傷が進行中の組織強度・物性評価技術の確立、腐食などの使用環境下で材料の破損に至る時間を予測するための研究開発が数多く行われた。

③ハイブリッド材料センター

ハイブリッド材料センターでは材料の破壊が開始しても引き続き力を負担できたり、変形を許容できたりする材料を「フェイルセーフ材料」と定義し研究開発を行った。フェイルセーフ機能を材料自体に組み込む手法として力学特性の異なる材料や界面を巧みに利用したハイブリッド材料の研究が行われた。繊維強化プラスチックス、セラミックスハイブリッド材料、コーティングなどを中心に展開された。また、ハイブリッド効果を最大にするために強度と靭性の両立という難しい課題の解決策としてマルチスケールの材料高強度・高靭性化をバイオミメティックスの考え方を参考にして提案された。ハイブリッド材料センターでは材料が破壊を開始しても破壊前に用いていた力学機能を利用することが可能な材料の例を提案することができた。プロジェクトで提案された力学機能を持つ材料と、従来から利用されている「フェイルセーフ構造」との併用により、将来の安全・安心な構造材料利用技術に貢献できるものと考えられる。

4．おわりに

材料信頼性領域で行われた研究は、対象とした材料以外にも種々の材料系への展開が可能である。5 年間に培われた知見は直接材料の研究に役立つものと、異種材料や異種分野への展開が可能なものに分けることができる。領域の中で 5 年間の間に得られた物質・材料あるいは評価・解析手法は社会基盤を支える構造材料に関連するものが大多数である。使われ始めると長い時間にわたり、機能を発現しなければならない構造材料の分野でも未解決で残された課題は多い。

今後の構造材料の利用技術を考えるときに、材料に対する外的要因として、図 1 のような使用環境の変化が挙げられる。すなわち、構造材料を使用し始めてから構造体の寿命に至るまでの環境変化である。地球温暖化による気温の上昇、酸性雨、砂や火山灰など我々の生活環境を取り巻く環境が大きく変わっている。また、自動車の大型化や鉄道の使用頻度の著しい増加など社会の変化による構造体の使用状況の変化も大きい。また、大地震のような想定外の外部負荷が発生することも予想しなければならない。

このような、内外的な使用環境の変化が生じても、設計時の安全・安心を確保するためには新たな視点に基づく構造材料開発が必要であり、そのときに材料信頼性研究の領域で得られた成果が広範囲の材料技術の研究開発に役立つと考えられる。

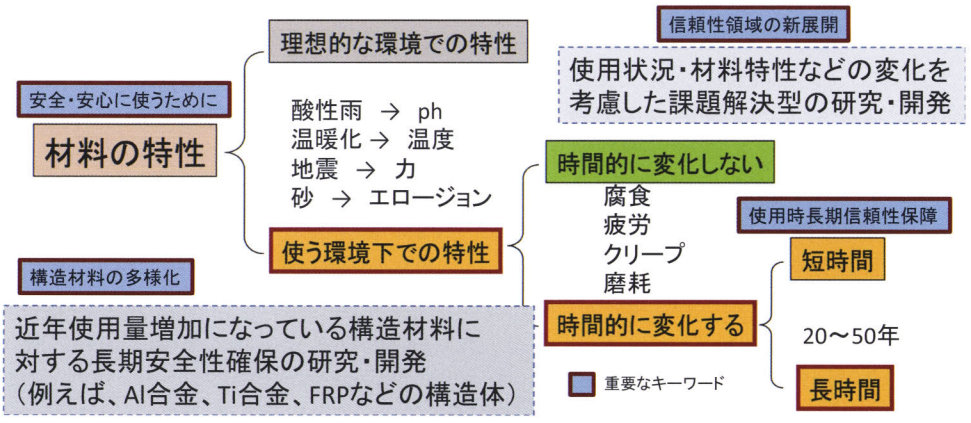


図1 構造材料が置かれた外的環境に対して新たに行うことが必要と考えられる研究開発．例えば、使用前に想定していた環境の変化に対する材料信頼性確保技術は、対象とする応用分野の使用環境変化による特性劣化を考えることが必要．危険な環境（破損前）、寿命（破損時）、破損時の安全性担保（破損後）を統一的に考えた課題解決を強く意識した研究開発が望まれる．このときに、特定の分野からだけのアプローチでは研究開発の効果が発揮しにくい環境になっており、技術分野を基にした最新技術分野の融合というアプローチも重要である

材料信頼性センターの５年

―社会で使われる機器や構造物などの安全性・信頼性を高める強度特性評価と寿命評価―

センター長　緒形 俊夫

１．センターの目的

鉄鋼等の構造材料の実用環境中におけるクリープ・疲労・応力腐食破壊の寿命評価手法の確立を目指し、高サイクル疲労、長時間クリープの強度低下に注目し、材料の寿命評価・自己解析の技術基盤を構築することである。

即ち、劣化・損傷材のナノ・ミクロ組織の強度・物性を評価する技術を確立し、寿命予測及びデータベース化し、材料の損傷破壊機構の解明を進めることで、安全・安心な社会に寄与することである。さらに，微小材料の創製・評価技術を確立し，次世代構造材料としてのマイクロマシン用高信頼性材料の技術基盤を構築する。

２．活動概要

当センターは、高温材料、疲労、腐食、極限環境、微小工学及び材料創製・信頼性グループの６グループから組織されている。前の４グループの研究者は、データシート出版業務を併任している。データシートは、顧客である社会のニーズを反映していて、構造材料の設計や規格にも参照され、社会的な関わりと寄与が深い重要な業務である。

また、材料に関する公的な研究機関として、年間２件程度の事件や事故調査依頼を受けている。こうした調査は報告書作成までに、最短でも２，３ヶ月はかかる地味な業務である。

データシート出版や事故調査は、論文発表とは異なり、研究成果や個人の業績評価の対象には見え難い仕事で、時間的にも研究活動よりも優先されるものであるが、日頃の研究成果を社会にフィードバックし貢献するプロ集団としての自覚を持って取り組んでいる。

３．研究成果

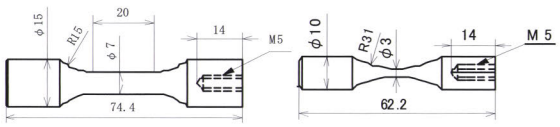
3-１　高強度鋼のギガサイクル疲労における寸法効果の解明

疲労研究では内部破壊に焦点を絞った特性の解明を図り、通常の表面破壊との比較を主眼に、内部破壊特性に対する平均応力や水素の影響等を調査した。その結果、内部破壊の特性は通常の表面破壊とは大きく異なり、平均応力や水素の影響により顕著な疲労強度の低下が生じることが明らかとなった [1, 2]。ギガサイクル疲労研究を進める上でのコア技術である超音波疲労試験の技術開発にも取組み、高温用超音波疲労試験装置の開発 [3]に成功する等の成果を得た。

超音波疲労試験の技術開発の一環として、試験片の大型化に取組んだ [4]。疲労試験において試験片寸法は重要な要素で大きな試験片ほど信頼されるが、超音波疲労試験で標準的に使用している試験片が他の試験片に比べて小さかったこと、高強度鋼で内部破壊が生じる場合に寸法効果が大きくなる可能性があることが指摘されていたこと [5]等が開発動機である。本研究では、この技術を用いて、高強度鋼のギガサイクル疲労における寸法効果について調査した。

図１に試験片形状を示す。本研究では大型化した試験片と通常の試験片を用いて超音波疲労試験を行い、両者の結果を比較した。用いた材料はばね鋼 SUP7（HV525）である。図２に疲労試験結果を示す。白塗りの丸（○）が通常の試験片による結果で、黒塗りの丸（●）が大型化した試験片による結果である。同図から明らかなように、明瞭な寸法効果が観察され、ギガサイクル疲労強度の低下量は 20%程度である。破壊形態は全て内部破壊である。通常の試験片では酸化物系介在物以外にも、TiN 介在物や組織割れが内部破壊の起点となったが、大型化した試験片では内部破壊起点は全て酸化物系介在物であった。図３に内部破壊起点となった介在物寸法の測定結果を示す。大型化した試験片で内部破壊起点となった酸化物系介在物の寸法は通常の試験片よりも明らかに大きい。従って、高強度鋼のギガサイクル疲労における寸法効果は酸化物系介在物の影響によって生じていることが分かる。

以上の結果は、高強度鋼をより安全に使用するためには、できるだけ大きな試験片を用いてギガサイクル疲労試験を実施する必要があることを意味している。すなわち、小さな試験片を用いた結果は実際よりは高めの、危険側の結果



(a) 大型化した試験片　　(b) 通常の試験片

図1 超音波疲労試験片の形状

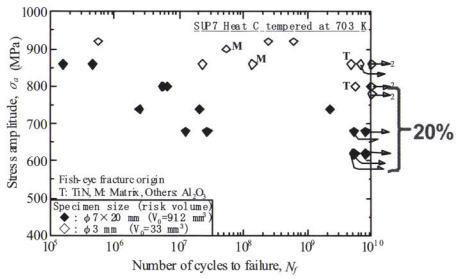


図2 ギガサイクル疲労試験結果

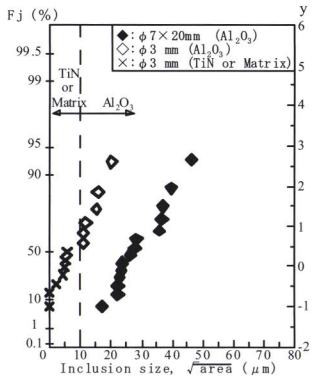


図3 内部破壊起点となった介在物の寸法

である可能性がある。そのため、超音波疲労試験における試験片大型化の技術は企業からの関心が高く、既に1件のライセンス契約が成立している。また、更に重要な点は、寸法効果による疲労強度の低下量が 20%と非常に大きい点である。これは、寸法効果という理解の範疇を超えて、疲労試験結果が試験片寸法に依存するという解釈になる。この場合、従来の *S-N* 曲線による疲労特性の評価は意味を成さないことになる。この問題を解決するためには、①材料中の介在物寸法を適切に評価し、②介在物寸法をパラメータとして疲労強度を評価するという 2 段階の手順を踏む評価法を確立する必要がある。このような評価法は村上らが既に 20 年以上前に提案しているが [6]、今後はより学術的な議論を重ね、完成度を高めていく必要がある。

3-2 高温構造材料のクリープ損傷評価技術

高 Cr 耐熱鋼は、CO_2 削減や省資源のための次世代プラントの構造材料への適用が検討されているが、長時間クリープにおける母材強度の低下や、溶接部に生じるクリープ損傷（Type IV 損傷）が問題となっており、組織劣化および損傷のメカニズムを解明し、材料特性・寿命を予測するシステムを開発することを目標とした。

高 Cr 耐熱鋼は、MX 炭窒化物の微細析出により強化されているが、長時間クリープでは有害相（Z 相）に変化し強度が低下する。本研究では、高 Cr 耐熱鋼の複雑な析出組織を可視化・定量化する方法を確立し、有害相の析出条件とクリープ強度の関係を、母材および溶接部において明らかにした [7-9]。また、実機相当の長時間クリープ条件下での析出素過程（図 4）とクリープ強度の関連を解明した [10]。さらに、これらの知見に基づき、有害相析出を回避し長時間強度を改善する熱処理方法を提案した [11]。

高 Cr 耐熱鋼の溶接構造部材では、溶接熱影響部（HAZ）の細粒組織に Type IV 損傷が発生・成長しクリープ寿命が低下する。本研究では、クリープ損傷の計測方法を開発し、高 Cr 耐熱鋼（9Cr 及び 12Cr 鋼）の厚肉溶接部における Type IV 損傷の発生・成長プロセスを定量的に明らかにした（図 5）[12, 13]。9Cr 鋼と 12Cr 鋼の損傷・破壊挙動の違いが、主としてクリープ中の HAZ 組織の回復や再結晶に起因することを明らかにした。高温多軸応力下での空孔拡散、損傷成長、き裂成長を 3 次元で解析する計算コードを開発し、損傷分布や破壊寿命の予測が可能となった [14, 15]。さらに、ボロンによる粒界強化を最適化することにより、高 Cr 耐熱鋼溶接部の高温損傷を抑制し、クリープ寿命を約 5 倍に改善する方法を提案した [16]。

溶接継手強度低減係数の策定 [17]や、高温破壊試験法の国際標準化 [18]（ASTME1457-2007, ISO TTA5:2007(E)）にも貢献した。

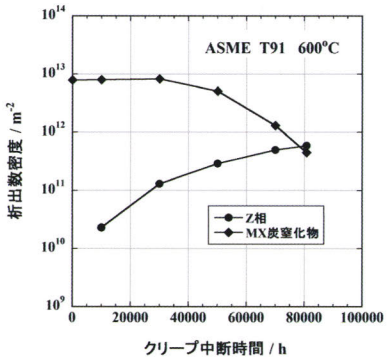


図4 長時間クリープに伴うZ相およびMXの析出数密度変化

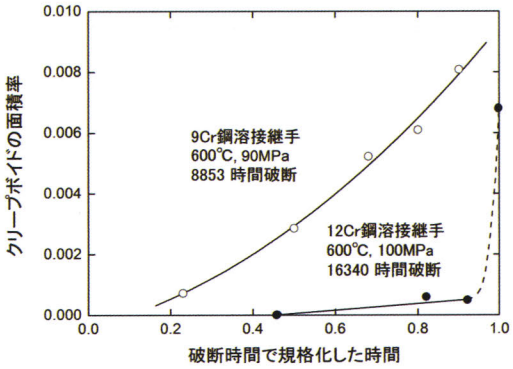


図5 9Crおよび12Cr耐熱鋼の溶接継手におけるType IV損傷挙動の評価

3-3 腐食挙動の解明

ステンレス鋼の局部腐食（すきま腐食、応力腐食割れ:SCC）およびマグネシウム合金の腐食挙動をテーマとして研究を行ってきた。

一方、アジア各国では、社会資本の腐食劣化対策が急務となり、大学、研究所に事例解析研究室が設置されてきている。当グループはそうした研究室との連携を強め、研究者の受け入れだけでなく、現地での指導も行ってきた。

3-3-1 ステンレス鋼の局部腐食の機構解明

3-3-1-1 すきま腐食の発生と成長

304鋼/ガラス-すきま下でのすきま腐食を観察した[19]。当初、すきま内部に点状の溶解が認められ、その後この溶解部は開口部（試片の縁の部分）付近まで拡大して行く。その後、すきま腐食は、起点となったところで必ずしも深くまで進展するわけではなく、発生と進展とでおのおの機構が異なっていることがわかった。こうした挙動は、従来から提唱されている「脱不動態化モデル」[20]とは異なる機構ですきま腐食が発生・成長していることを示唆している。

3-3-1-2 すきま腐食のモデル化

すきま腐食部での pH 低下は金属イオンの加水分解によるとされてきた[20]。すきま内溶液を模擬してステンレス鋼の主な構成成分である Fe, Cr, Ni の塩化物の混合溶液の pH を調べたところ、pH は $Cr/[Cr(OH)]^{2+}$の平衡で決まり、その他のイオンは H^+の活量係数を増大させる（pH をさらに低下させる）ことを見出した[21]。この錯イオン生成と物質移動を考慮した、すきま腐食の数値モデル化に成功した[21]。

3-3-1-3 中性塩化物水溶液環境系での応力腐食割れ(SCC)の発生と進展

ステンレス鋼丸棒にプラスチック製すきま形成材を押しつけ、すきま腐食部を起点とするSCC の発生と進展について調査した（図 6）。応力無付加条件下での再不動態化電位（E_R：すきま腐食が成長できる下限界電位）が SCC 発生についても下限界電位となることを確認した。しかし、SCC を起こさせてその再不動態化挙動を調べたところ、SCC き裂はより厳しいすきまとして働くので、その進展を防ぐにはさらに還元性環境にする必要があることがわかった[22]。

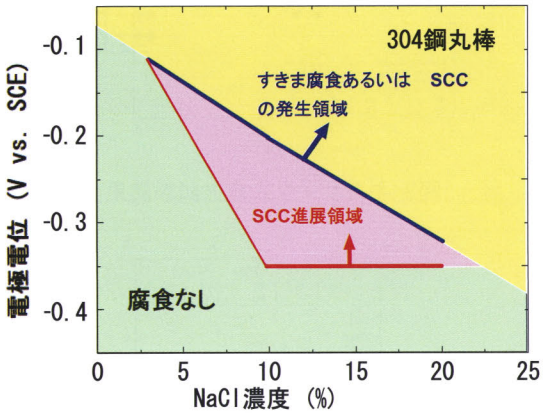


図6 すきま腐食およびSCCの発生領域と進展領域

3-3-2 マグネシウム合金の腐食挙動

種々の電気化学的試験を通じて、電位-Cl^-濃度（$[Cl^-]$）からなる腐食マップを作成した。低濃度の電解質水溶液中では、当初腐食したとしてもその際に生成する腐食生成物によって表面が覆われ、マグネシウム合金は耐食性を有するようになることを見いだした[23]。

3-4 宇宙ロケットから高圧水素容器まで

液体水素（-253℃）を用いる宇宙ロケットエンジン及び高圧水素環境中での材料特性の取得・蓄積と信頼性向上に関する研究を進めている。材料特性を評価するだけでなく、H-IIA ロケットの高信頼性化や低コスト化に向けた検討にも参加し、JAXA から感謝状を受けている。

チタン合金では、低温で双晶変形に伴って疲労破壊が生じていることを見出した（図 7）[24]。現在は、このような破壊が起こることと低温で高サイクル疲労特性が低くなることとが関係していると推察した。ニッケル基超合金では、疲労き裂が進展した破面に見えるすじ上の模様（ストライエーション）と応力拡大係数範囲⊿K をもとにした破面解析結果との対応（図 8）を明らかにした。ここで取得・評価された材料特性は、H-IIA ロケットのエンジン設計基準の

変更や材料特性の改善また運転条件の改善に反映され、H-IIA ロケットの信頼性向上に大きく寄与し、連続打ち上げ成功に大きく貢献している。今後、次期国産ロケットを開発していく上でも、これらの試験技術とデータの取得が必要不可欠になっている。

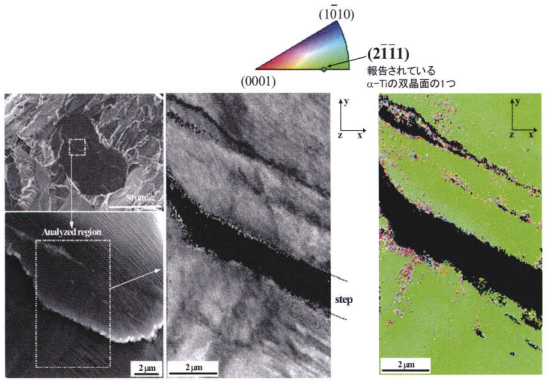


図7 Ti-5Al-2.5Sn ELIの極低温疲労破面のSEM-EBSD法による解析結果

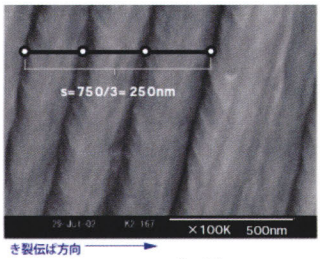


図8 NI基合金アロイ718で、⊿Kが34MPa·m$^{0.5}$付近で見られたストライエーション

3-5 ナノ・マイクロワイヤーの特性評価

IT や医療分野で今後活躍が期待されるマイクロマシンの信頼性を確保するために、構成する不可欠な微小構造材料としてマイクロ・ナノワイヤーの創製と材料強度試験法の開発を行い[25-28]、従来の手法では、その微小なサイズが故に取り扱いが困難であったワイヤーについて、1 本ごとに高精度に材料強度特性を評価することに成功した。

ナノ・マイクロワイヤー引張試験器（超小型引張試験器）本体、ならびに、この試験器をインストールした卓上型 SEM を図 9 に示す。ナノ·マイクロワイヤー等微小サイズの試料を安定良く取り扱うために、まず、試料台に試料をセットした後、この試料台を試験器本体にセットするという 2 段の工程を採用した。試料台への固定には、試料のサイズに応じて 2 方式を採用しました。試料サイズが大きい場合には、試料台(10×5×3mm)を 2 分割できるようにし、試料固定時には割ピンによって一体化され、試料を固定した後、試験器本体の試料台にセットした時点で割りピンを抜き取って、引張試験を行った。試料サイズが小さい場合には、試料台本体にマイクロピンセットを取付け（図 10)、さらにマイクロプローバーを用いて試料をセットした。引張操作は、ベースプレート上面の左右に設置した積層圧電アクチュエーター（移動量 28μm、最大応力 25N）により行われ、生じた引張応力は中央部に設置した方端固定の積層圧電アクチュエーターに発生する電荷量を電圧に変換して求められ、また、引張延び量は中央部上部に設置した変位センサー（分解能 5nm、測長量 50μm）によって求めた。

開発した超小型引張試験器を用いたナノ・マイクロワイヤーの測定結果を図 11 にまとめる。

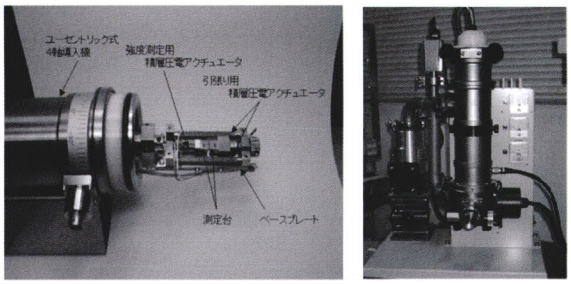


図9 超小型引張試験器本体（左)、この試験器をインストールした卓上型SEM（右）

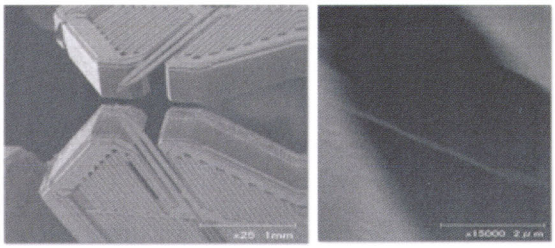


図10 約100nm径Siナノワイヤーの測定治具への操作固定法の確立（左）とSEM内引張試験による測定（右）

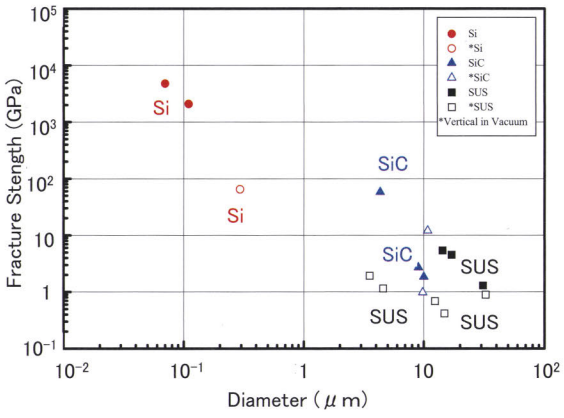


図11 ナノ・マイクロワイヤーの引張試験結果

一般に径サイズが小さくなると一般に強度の増加が観察される。

3-6 ナノ組織を有する金属細線・極薄板の力学的特性評価技術の確立と材料創製

マイクロマシン用微小部品は金属細線や極薄板で構成されるが、高い信頼性が求められる。金属組織をナノレベルまで微細化することによって、強度と高い信頼性の獲得が期待できる。そのための、材料創製技術と評価技術の確立を目的とした。

3-6-1 連続圧延技術

ナノ組織（200nm）を有する金属細線を創製するためのコンパクト連続圧延技術を確立した（図12）[29]。本プロセスは（1）Coil to coil連続圧延（2）温間制御圧延（3）直交2ロール近接圧延（4）オーバル・スクエア孔型による多方向大ひずみ圧延からなり、微細組織をもつ鋼細線の実機レベル生産が可能となった。多くの微細粒製造技術が、実験室レベルを出ないものであり、本成果は工業生産を可能にした世界初の成果である。

図13に鋼細線の外観を示す。また、SEM-EBSD組織を示す。平均粒径0.7μm微細組織となっている。

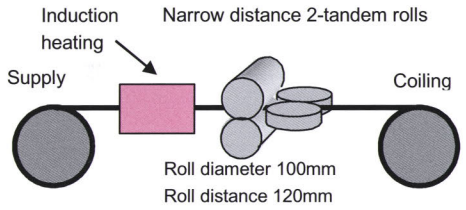


図12 連続温間大ひずみ圧延装置

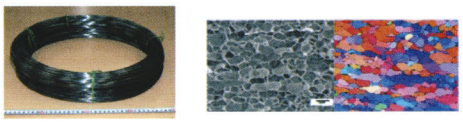


図13 連続圧延で得られた超微細組織線材の外観とミクロ組織

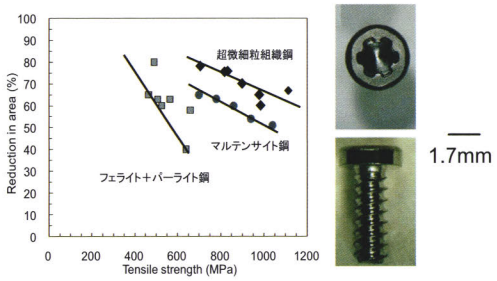


図14 線材の優れた強度-絞りバランスと成形性
M1.7マイクロねじ

3-6-2 ナノ組織金属細線と高信頼性部品

上記連続圧延された線材コイル（直径3mm）を冷間伸線し、直径20μmの極細線を得た。本金属細線の組織は、短軸径で100nm以下である。図14に引張強さ－絞りバランスを示すが、フェライト＋パーライト、ベイナイト、マルテンサイトと比較して、ナノ組織鋼は最も優れた強度－絞りバランスを有する。その結果、強度と高成形性の両立が実現でき、図14に示すように、マイクロネジ製造へとつながった。本マイクロネジは破壊試験において、高トルク値を達成し、携帯電話、デジカメなどの精密電子機器の分野で応用が期待されている。高信頼性と低環境負荷の特徴をもつナノストラクチャーマイクロパーツ実現が期待できる。

3-6-3 ミクロン金属素材の強度特性評価

微小荷重引張試験機導入により、直径20μmまでの引張試験を可能にした。このような極細線では、伸び計の直接装着は不可能である。そのため、非接触法での伸び計測法を開発した。その結果、金属極細線の応力-ひずみ曲線の取得が可能となった。現在では、デジタル画像センサーの導入により、引張試験片形状変化のin-situ計測による真応力－真ひずみ挙動の解析を可能としつつある。

3-6-4 粒界不純物の力学的性質への影響

浮遊溶解の利用により、重量2kgの4N純鉄(純度99.99%)の作製を試み、結晶粒を微細にした細線を作製し、C, Pなどの元素粒界偏析の力学的性質に及ぼす影響について研究を行った。

3-6-5 結晶粒微細化と靭性値の関係評価

信頼性評価技術の一貫として、超微細粒鋼を用いて、延性－脆性遷移に及ぼす有効結晶粒径の関係を検討し、組織と破壊エネルギーの関係を明らかにした[30]。また、疲労予亀裂導入技術を確立し、3点曲げ法による破壊靭性測定を行った。結晶粒径とCTOD値の関係を把握した[31]。

4．今後の研究動向

今後、環境・エネルギー分野における材料の信頼性評価、寿命評価及び損傷機構の解明の重要性は一層大きくなる。これに対応するため、非破壊評価を始めとする最新の測定・評価技術を取り入れて旧来の材料試験法の高度化のみならず、試験・評価法自体も見直し、より精度が高く信頼性のある寿命評価が求められる。さらに、これまでの高い試験評価技術のポテンシャルを生かし、世界の国際標準の基盤となるデータを提供することも期待されている中で、世界をリードする材料信頼性評価研究プロジェクト

が始まっている。

疲労に関しては、これまでの研究で内部破壊は通常の表面破壊とは特性が大きく異なり、従来の方法では疲労特性を評価できないことが明らかとなった。そのため、今後は内部破壊の本質的なメカニズム解明を進め、それに立脚した新しい評価法を確立する必要がある。このような取組みを行うための研究計画は既に立案され、次期中期計画において実行される予定である。

CO_2削減や省資源のためにはエネルギープラントの高効率化が重要な課題であり、700℃級の先進超々臨界圧火力プラント（A-USC）や、次世代高温原子力プラント（Generation IV, FBR）の開発が進められている。また 90 年代に運転開始した 600℃級の USC プラントも運転時間が 10 万時間を超えている。構造材料の使用環境が過酷化するため、これらの主要構造材料である Ni 基合金や高 Cr 耐熱鋼およびそれらの溶接構造物の安全性、信頼性に関する研究は今後益々重要になると考えられる。高温構造部材では、クリープボイドやき裂の発生の評価、それらに対する多軸応力場の影響、熱疲労やクリープ疲労の影響などが未解明の重要課題となっており、試験法の国際標準化も検討されている。大規模な計算が可能になっており、損傷や破壊のナノからメゾの現象を考慮したマルチスケールモデリングによる計算解析が進められている。また、損傷や組織変化を定量的に評価し寿命解析にフィードバックするために、新しいモニタリング技術の研究も進められている。

すきま腐食の発生・成長に関しては、脱不動態化モデルに変わる新規機構の提言が望まれる。さらに、実機の寿命予測のためには、すきま腐食や SCC のが『いつ、どこで、どのように』発生し成長して行くかの推定ができる手法の検討が必要である。

Mg 合金は、表面処理を施されて使われるのが普通であるが、素地の腐食挙動を考慮した、適正な耐食性評価法、およびそれに基づく合金・表面処理法の開発を進めてゆく必要がある。

各種の機械強度特性評価を行える複合機械特性試験機の開発については、特に引張破断試験、引張伸び試験はほぼ確立されており、今後疲労試験、クリープ試験等の信頼性試験種を増やすとともに、より簡便に使用できる試験機にするための改良が行われ、ナノワイヤーに代表される微小構造材料の材料信頼性の系統的データベースが構築されることが期待される。

参考文献

1) 竹内悦男、古谷佳之、長島伸夫、松岡三郎：鉄と鋼 **96** (2010) 36.
2) Y. Furuya, H. Hirukawa and M. Hayakawa: Metall. Mater. Trans. A **41** (2010) 2248.
3) Y. Furuya: Japan Patent (2011).
4) Y. Furuya: Scripta Mater. **58** (2008) 1014.
5) Y. Furuya, T. Abe and S. Matsuoka: Fat. Fra. Eng. Mat. Struct., **46** (2003), 641.
6) 村上敬宜：金属疲労　微小欠陥と介在物の影響　養賢堂　(1993).
7) K. Sawada, H. Kushima and K. Kimura: ISIJ Int. **46** (2006) 769.
8) K. Sawada, H. Kushima, K. Kimura and M. Tabuchi: ISIJ Int. **47** (2007) 733.
9) K. Sawada, M. Tabuchi, H. Hongo, T. Watanabe and K. Kimura: Materials Characterization, **59** (2008) 1161.
10) K. Sawada, H. Kushima, M. Tabuchi and K. Kimura: Mat. Sci. Eng. A **528** (2011) 5511.
11) K. Sawada, K. Suzuki, H. Kushima, M. Tabuchi and K. Kimura: Mat. Sci. Eng. A, **480** (2008) 558.
12) 本郷宏通、田淵正明、李永奎、高橋由紀夫: 材料 **58** (2009) 101.
13) 本郷宏通、田淵正明、渡部隆: 材料 **60** (2011) 116.
14) M. Tabuchi, H. Hongo, T. Watanabe and A. T. Yokobori, Jr.: J. ASTM Int. **3** (2006) JAI13226-1.
15) M. Tabuchi, H. Hongo, Y. Li, T. Watanabe and Y. Takahashi: J. Pressure Vessel Tech., Trans. ASME, **131** (2009) 021406-1.
16) 田淵正明、本郷宏通、高橋由紀夫: 材料 **58** (2009) 108.
17) M. Tabuchi and Y. Takahashi: J. Pressure Vessel Tech., Trans. ASME (in press).
18) M. Tabuchi, A.T. Yokobori Jr., R. Sugiura, M. Yatomi, A. Fuji and K. Kobayashi: Eng. Fract. Mech., **77** (2010) 3066.
19) 深谷祐一、篠原　正：第 52 回材料と環境討論会講演集, 2005, p. 403.
20) 腐食防食協会編：腐食防食ハンドブック、2000 p.65.
21) T. Shinohara, Y. Fukaya, A. Tahara and Y. Hosoya: ECS Transactions **11** (2008) 45.
22) T. Shinohara, J. Brunk: ECS Transactions **16** (2009) 255.
23) L. Wang, T. Shinohara and B. Zhang: J. Aoolys and Compounds, **496** (2010) 500.
24) 小野嘉則、出村雅彦、由利哲美、緒形俊夫、松岡三郎、堀秀輔：日本機械学会論文集（A 編）, **74-739** (2008) 329-334.
25) M. Goto, A. Kasahara and M. Tosa: Appl. Phys. Exp. **2** (2009) 065503.
26) M. Goto, A. Kasahara and M. Tosa: Appl. Phys. Exp. **2** (2009) 035007.
27) H. Suzuki, H. Araki, M. Tosa and T. Noda: Chemical Phys. Lett. **468** (2009) 211.
28) H. Suzuki, H. Araki, M. Tosa and T. Noda: Materials Transactions **48** (2007) 2202.
29) 鳥塚史郎, 村松榮次郎, 井上忠信, 長井寿：日本金属学会誌, **72** (2008) 571-580.
30) 花村 年裕, 趙 明純, 邱 海, 殷 福星, 長井 寿：鉄と鋼, **95** (2009) 71-78.
31) H. Qiu, K. Enami, K. Hiraoka, K. Nagai and Y. Hagiwara : Journal of Materials Science, **43** (2008) 1910-1913.

ハイブリッド材料センターの５年

―異なる材料をマルチスケールでハイブリッド化し材料の安全性や機能性を向上―

センター長　黒田 聖治

１．センターの目的

構造材料の急速破壊は、時に大きな事故の原因となる。ハイブリッド材料センターは、近未来の構造体や移動体に重要な役割を果たす軽量複合材料や耐環境コーティングの破壊モードを、さまざまな空間的スケールにおいて異種材料をハイブリッド化することによって制御し、材料の破壊が始まっても一定時間は負荷を担えるような機能（フェイルセーフ機能と呼ぶ）を付与することを目的としたフェイルセーフハイブリッド材料プロジェクトを主課題として研究した。また、フェイルセーフ機能発現の指導原理として、自然界に存在する強靭な材料の構造を子細に調べ、それを人工材料に反映させるというコンセプト（バイオミメティックス）を指導原理に掲げた。

２．活動概要

センター発足時（平成 18 年）の名称はコーティング・複合材料センターで、複合材料とコーティングの 2 グループ、定年制研究者 15 名、エンジニア 2 名で構成した。その後、平成 21 年度に金属系ハイブリッド材料、異種材料のインターコネクション、計算の各研究グループが増強され、研究者 20 名、エンジニア 2 名の体制となった。さらに、ポスドク研究員数名、研究業務員、事務業務員、大学院学生等が合わせて常時 20 名以上在籍した。

外部との連係活動としては、つくば国際コーティングシンポジウムを平成 18 年と 20 年に主催、平成 19 年には複合材料の国際ワークショップ、21 年には NIMS WEEK のサテライト会議として「ハイブリッド複合材料の現状と将来展望」と題するシンポジウムを開催した。

プロジェクト期間の 5 年間で総予算は 4.59 億円、導入された主な装置としては、CFRP 製造用オートクレーブ、超高温セラミックス焼結装置、小型スプレードライヤー、クロスセクションポリッシャー、負荷機構付き低真空 SEM などがある。

３．研究成果

3-1 フェイルセーフハイブリッド複合材料

複合材料グループでは、構造材料自体がフェイルセーフ機能を持つハイブリッド材料の実現を目指して、1）バイオミメティクス（生体模倣科学）に基づく特性発現メカニズム解明と材料設計・プロセス技術への展開、2）ハイブリッド炭素繊維強化プラスチックス(HCFRP: Hybrid Carbon Fiber Reinforced Plastics)の高性能・高機能化技術、3）酸化物系ハイブリッドセラミックス材料開発、4）マルチスケール計測評価技術、などに主にプロジェクト研究開発に貢献することを目的に取り組んできた（図 1)。グループではバイオミメティクスから得られた「ナノメートル」から「センチメートル」というディメンジョンで階層的に生じる材料力学特性向上機構を人工的なハイブリッド材料に取り込むことを検討した。

まず、数億年という長い歴史の中で安全性・信頼性に対する最適構造を造り出してきたフェイルセーフ機能を持つ自然界の材料として「アワビ」を選定し、その特性発現メカニズムを詳細に検討した（図 1(A))。有機層と無機層のナノ積層構造を持つ貝殻真珠層は体積の 95%が炭酸カルシウム（$CaCO_3$）であるにも関わらずその破壊抵抗は $CaCO_3$ 単体に比べ 1000 倍以上高い。この現象は、炭酸カルシウム層内に存在する 10nm 程度のナノ変形挙動、界面有機層の粘弾性挙動によるナノブリッジング機構、界面インターロッキング機構などにより生じていることを証明した[1)]。この結果から、積層型ハイブリッド材料ではいろいろなディメンジョンで変形能力や破壊特性が異なる相およびその組み合わせを最適設計することが必要であるという指針を得た[2)]。この指針を軽量構造材料としての用途が拡大しているプラスチックス系ハイブリッド材料及びセラミックス系ハイブリッド材料へ適用し、アワビの構造と同じ積層構成で「変形し易い相」と「変形しにくい相」をハイブリッド化することを検討した。

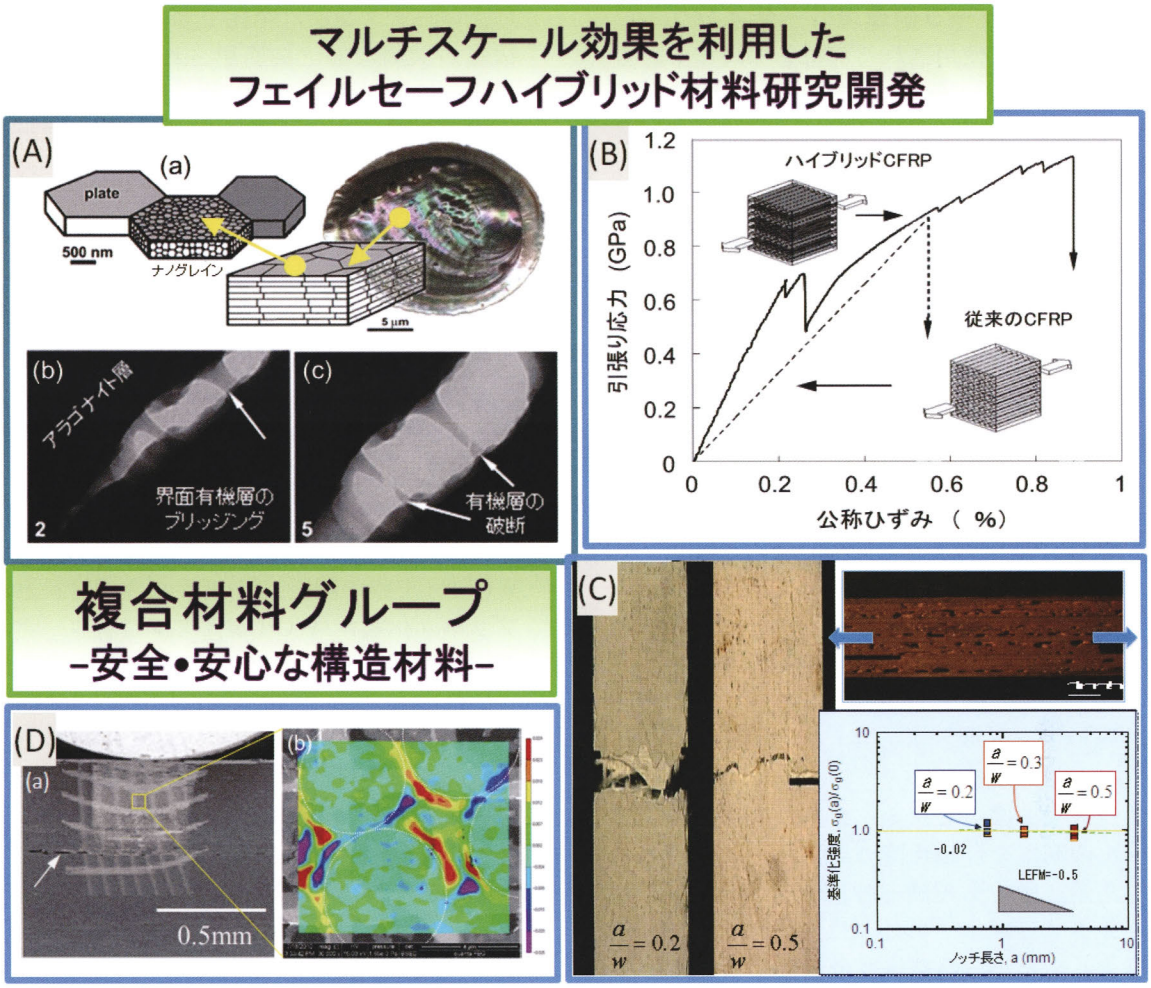


図1 マルチスケール効果を利用したフェイルセーフハイブリッド材料の研究開発

プラスチックス系ハイブリッド材料では、異なる種類の繊維を利用して異なる相を作り出した。高強度型と高弾性型の2種類の炭素繊維[3,4]と耐熱性ポリイミド樹脂を用いて製造した一方向ハイブリッド CFRP の引張特性は、従来の CFRP（点線）では最大荷重に達した後に即座に破断するのに対し、最大荷重後も引き続き荷重を負担できるフェイルセーフ効果を示すことが明らかになった(図 1(B))。このような挙動は繊維を複数方向に配向することによって得られてはいるが、一方向強化型では再現性よく得られた最初の事例である。

ハイブリッドセラミックス材料では、Al_2O_3 と Al_2O_3 繊維で強化した Al_2O_3 複合材料を積層することにより、破壊を開始した後にも大きなひずみ許容性を示すフェイルセーフ材料が得られた(図 1(C))。さらに、このハイブリッド材料はノッチ敏感性がないセラミックス材料となりうることを示すことができた。簡単な積層構成でセラミックスの持つ欠点を克服することができることを示した結果であるといえる。

フェイルセーフ機能の発現メカニズムを定量的に解明するには、ナノ～ミリスケールのマルチスケールひずみ計測手法の確立が重要な鍵を握る。電子線リソグラフィにより異なるスケールのパターンを用いてハイブリッド材料のマルチスケール変形・ひずみ分布を解析する技術を開発した(図 1(D))。この技術により、積層界面剥離挙動や繊維周辺の局所ひずみを定量的に評価することを可能とした[5]。

以上のように、「ハイブリッド材料」、「フェイルセーフ機能」などのキーワードは決して新しいものではないが、マルチスケール力学とハイブリッド材料設計というコンセプトを付与することによりハイブリッド材料を利用したフェイルセーフ機能化への基盤構築ができたものと考えている。

3-2 フェイルセーフ耐環境コーティング

過酷な環境で使用される部材を保護するために、材料表面に耐熱性や耐摩耗性、耐食性などを付与する耐環境コーティングが、様々な産業分野において利用されている。具体的には、製鉄・製紙、液晶ディスプレイなどの製造プロセスや、ガスタービンや化学プラントといったエネルギー分野を下支えする領域において重要な役割を担っている。これら耐環境コーティングにおける一つの大きな課題は、コーティングとしての信頼性・耐久性である。定期的にラインを止め、部材交換や再コーティングを行うことは、生産効率の点で望ましくなく、究極的にはメンテナンスフリーの表面改質技術が期待されている。

このような背景のもと、本サブテーマでは厚さ 100μm 以上の厚膜を対象として、瞬時破壊を生じないフェイルセーフ機能を有する耐環境コーティングの開発を行った。ここでは、その内の一つであるサーメット/メタル積層コーティングを紹介する。

サーメットは、セラミックスの硬さや強度とメタルの靭性を合わせ持つ高強度・高靭性な材料である。中でも超硬と呼ばれる WC-Co（炭化タングステン-コバルト）は、優れた力学特性を有することから焼結体は金属加工用工具として、コーティングは摩耗やエロージョンによる損傷が深刻な部位に適用されている。WC-Co のコーティング法としては、これまで大気中で粉末を溶融させ基材に吹き付ける溶射コーティング法しか無かった。しかし、真空中で精密な温度制御の下、製造される焼結体と比較すると、成膜時の劣化反応により破壊特性（靭性）が著しく劣るという課題がある。

これに対し、NIMS では原料粉末を溶融させずに固相のまま基材に高速衝突させて密着させるウォームスプレー（WS）法[6,7]という成膜プロセスを開発し、従来の溶射では良質膜の形成が困難なチタンや WC 系のサーメットへの適用研究を行ってきた。本プロジェクトでは、(i)粒径約 200 nm の微細な炭化物が分散した新しい WC- Co 皮膜の開発、(ii)延性な金属材料とハイブリッド化した WC-Co/メタル積層コーティングの開発を行った。図 2(a)に実際に開発した WC-Co/Al 積層皮膜の断面写真を示す。NIMS 独自開発のウォームスプレー法をベースとして連続的な異種材のハイブリッド化が可能となっている。また、図 2(b)には WC-Co/Cu 積層皮膜について、き裂の進展がメタル相において偏向、架橋されている様子を示している。従来の溶射プロセスでは成膜時の酸化等の問題によって金属の厚膜で延性を発現することは難しく、WS プロセスの優れた特性を示している。図 2(c)に示す通り、積層構造を最適化した皮膜では単相皮膜と比べ、皮膜強度を維持したまま破断エネルギーを 2 倍以上に向上させることができた[8]。

さらに、図 3 に示すように WC-Co 皮膜単相でも実用上重要な表面平滑性と硬さの大幅な上昇を実現することに成功した[9]。

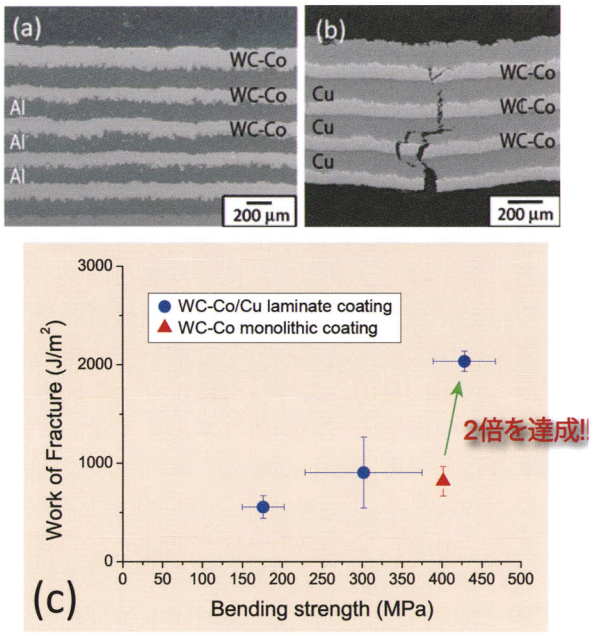


図2 (a)WS法により作製されたWC-Co/メタル積層コーティング，(b) 延性メタル相によるき裂進展抑制の様子（皮膜の破断試験結果），(c) 積層コーティングの曲げ強度と破壊仕事の分布

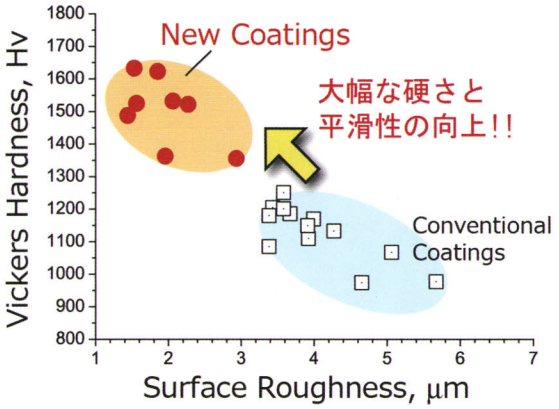


図3 開発したWC-Coコーティングの表面平滑性と硬さの分布

3-3 金属系 in situ ハイブリッド材料の創製

金属材料におけるハイブリッド組織を加工プロセスで造り込む新しい手法を提案し、メインテーマであるフェイルセーフハイブリッド材料を実現するための新しい材料要素技術を提供する目的で研究を行った。

3-3-1 金属間化合物における強加工によるナノハイブリッド組織形成と機械特性との相関

高温用構造材料として重要な Ni_3Al（L12 相）について高圧ねじり加工による強加工を行い、そのナノ組織形成過程と機械的性質との相関を明らかにした。その結果、加工後の組織はサブミクロンサイズのプレート状の L12 相と粒径 50 nm 程度の不規則相の等軸ナノ結晶からなるバイモーダル組織を呈していることが明らかになった[10,11]。また引張り試験の結果、加工前の試料は顕著な粒界破壊で変形能を殆ど有しないが、図 4 に示した様に高圧ねじり加工を加えた試料では、バイモーダル組織の形成とともに強度と延性が大きく向上することが明らかになった[12]。

3-3-2 Ti 系合金におけるハイブリッド組織の形成およびその室温延性との相関の解明

Ti-Al-Nb 系合金は 600℃ 以上の高温用チタン合金として期待されており、二種類の金属間化合物からなる複相組織を呈する。本プロジェクトでは、重くて高価な Nb の一部を Mo および Fe で置換した Ti-Al-Nb 系合金について、渦状のハイブリッド構造（VGS: Van Gogh Sky 組織）の形成過程および室温引張延性への影響を検討した[13]。溝ロール圧延と熱処理によって形成される VGS 組織はα2 相が密集した渦状部分と O 相＋B2 相からなるマトリックス部分

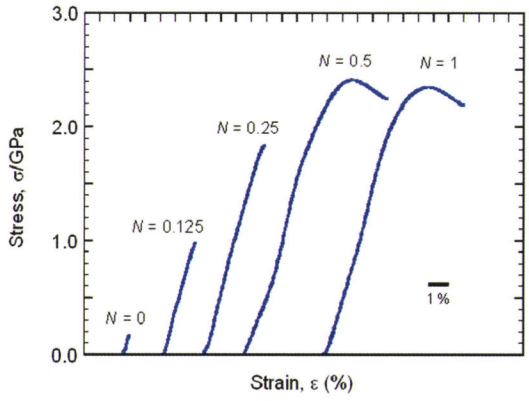


図4 Ni_3Al多結晶の高圧ねじり加工による応力歪み曲線の変化．*N*: 高圧ねじり加工の回転数

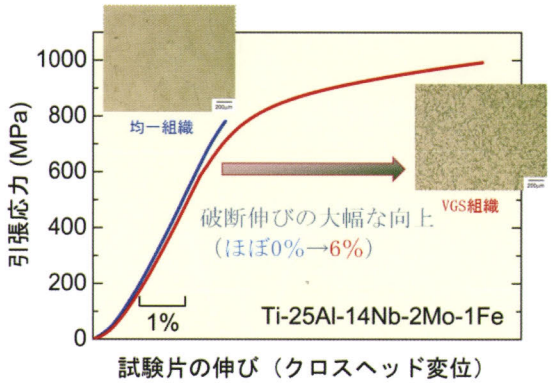


図5 Ti-Al-Nb系合金における渦状のハイブリッド構造（VGS組織）が室温伸びに与える影響

から構成されており、EPMA による組成マッピングから、主に Nb の偏析によって VGS 組織が形成されていることがわかった。圧延、熱処理を B2 単相域および（α2＋B2）2 相域で行った結果、どの場合にも Nb の偏析は観察されるが、2 相域で圧延、熱処理を行った場合に特に顕著な VGS 組織が形成され室温延性も最も高くなった（図 5）。同様に元素の偏析を利用した組織制御を Ti-Mo 合金にも適用し，双晶と転位すべりの 2 種の変形モードを共存させることで強度と延性の両立が可能になることを示した[14]。

3-4 計算予測

前述の強加工によるハイブリッド組織化の例として、形状記憶特性を有する TiNi 合金を強加工することで結晶/非晶質複合組織を実現し、結晶としての形状記憶効果と、非晶質としての強度を併せ持つ材料が得られている。しかし、強加工による非晶質化のメカニズムおよび加工度と組織の関係など不明な点が多い。

そこで原子個々の動きを追跡するシミュレーション手法である分子動力学法を用い、TiNi 合金の押し出し加工のシミュレーション解析を行った。加工度（減面率）50%の押し出し加工を施した結果が図 6(a)であり、ナノ結晶と非晶質が並存する組織となっている。また減面率を変化させて非晶質化率との関係を調べたところ、図 6(b)に示すように実験と整合する結果が得られ、シミュレーション予測の有効性を示唆している。

また原子レベルの解析から、加工先端部で発生した転位が歪みの少ない中央部に移動・蓄積してナノ結晶化の前段階である回位を生成すること、また更に歪みが蓄積した部分では非晶質

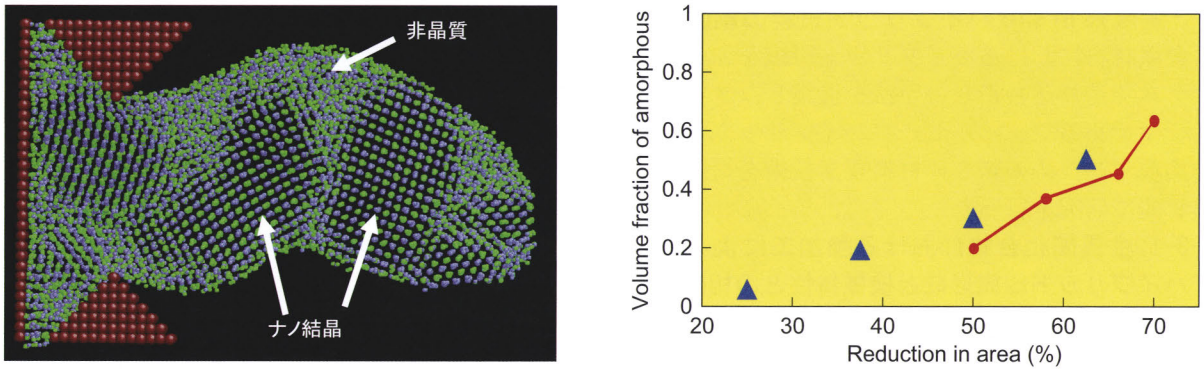


図6 (a) 押し出しシミュレーションで得られた強加工後のTiNi合金ナノ組織, (b) 押し出し加工した後の加工度(減面率)と非晶質化率との関係、青：シミュレーション、赤：実験結果

構造の基本ユニットである正 20 面体型クラスターが生成し、非晶質生成の核としての役割を果たしていることなど、複合組織生成のメカニズムが明らかになりつつある。

3-5 機能化インターコネクション

エレクトロニクス分野でも、多機能の部品を基板上に搭載し高機能化及びコンパクト化を図るには異種材料のインターコネクトを実現する必要がある。固体表面の化学的結合状態と表面の微細構造を制御することで、常温ハイブリッド化を実現する事を目指した。

その結果、異なる電子基板材料をその結合のメカニズムに関わらず水の吸着により生成する化合物間を架橋として大気圧 150℃以下の条件下で母材破断強度に達する強さで接合できた

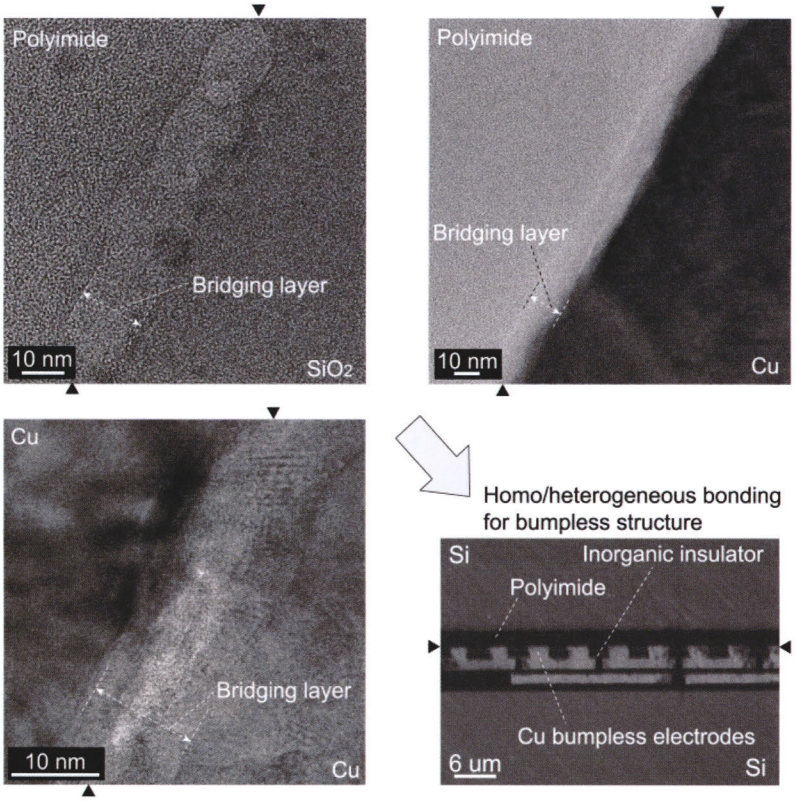


図7 150℃、大気圧窒素雰囲気（湿度8 g/m³）で接合された各材料の界面の透過電子顕微鏡像ならびに，次世代の電子デバイス構築に不可欠な銅超微細バンプレス（bumpless）配線基板を，同条件で全表面的に接合した界面の拡大像（世界初）

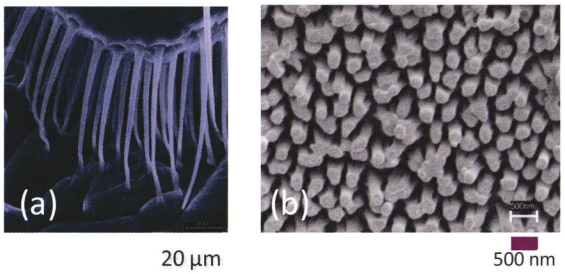


図8 (a) ハムシの足の毛状接着構造体が植物のレプリカ表面と接しているところ，(b) メタクリル低粘性樹脂で作製した毛状表面の接着構造体、直径200 nmの毛状構造ができている

（図 7）。且つ、界面の微細構造制御により金属接合界面ではバルク抵抗に匹敵する低い抵抗値が得られた。銅と SiO_2 の低温・大気圧下接合は世界初の成果として評価され 2010 年社団法人エレクトロニクス実装学会研究奨励賞を受賞した。

また、接合においてもバイオミメティクスを取り入れた研究を進めた。微小動物は可逆的な優れた接着機構を持っており、本研究ではその構造と接着のメカニズムを研究し、接合技術に取り入れる事でナノスケールの接触問題及び環境低負荷技術のキーである可逆的な接合法の開発を目指している。本研究期間において、図 8 に示すように、ハムシやクモの足にある接着性剛毛の接着特性を調査し、接着のメカニズムと接着限界を明らかにした。また、生物を規範とした毛状の接着構造体を設計し、メタクリル低粘性樹脂で直径 200 nm の毛状接着構造体の作製に成功した。

4．今後の研究動向

nm から cm に及ぶマルチスケールで異種材料や複相組織をハイブリッド化することによって、単純な引っ張りや曲げ荷重下では目的としたフェイルセーフ挙動を示す材料を得ることができた。しかし、自然が生み出す材料の構造の精妙さにはまだまだ及ばないと言わざるを得ない。マルチスケール構造を作り込むプロセス技術の革新が求められる。

また、開発材料がより実用に近づくために必要な機械特性として耐衝撃特性、疲労特性があり、今後の研究課題である。

金属複相組織制御、インターコネクト、バイオミメティックス、計算シミュレーションの要素技術研究はそれぞれ次期プロジェクトの中で重要な役割を果たしていくことが期待されている。

参考文献

1) T. Sumitomo and H. Kakisawa, H. Owaki, and Y. Kagawa: J. Mater. Res., **23-5** (2008), 1466.
2) H. Kakisawa, K. Minakawa, S. Takamori, and Y. Osawa: J. Ceram. Soc. Jap., **113** (2005), 808.
3) K. Naito, J.M. Yang, Y. Tanaka, and Y. Kagawa: Appl. Phys. Lett., **92** (2008), 231912.
4) K. Naito, J.M. Yang, Y. Tanaka, and Y. Kagawa:, Carbon, **46** (2009), 189.
5) Y. Tanaka, K. Naito, S. Kishimoto and Y. Kagawa: Nanotechnology, **22** (2011) 115704.
6) S. Kuroda, J. Kawakita, M. Watanabe and H. Katanoda: Sci. Technol. Adv. Mater. **9** (2008) 033002.
7) S. Kuroda, M. Watanabe, K-H Kim and H. Katanoda: J. Thermal Spray Technol., Published online, 31 March 2011.
8) 渡邊，C. Brauns，小松，黒田：日本溶射協会第 92 回講演大会講演論文集，p.1.
9) S. Kuroda, G. Raman, M. Watanabe, M. Komatsu J, K. Sato and J. Kitamura: Proc. Int. Thermal Spray Conf., Singapore, 2010, CD-ROM.
10) O. Ciuca, K. Tsuchiya, Y. Yokoyama, Y. Todaka and M. Umemoto: Mater. Trans. **51** (2010) 14.
11) O. Ciuca, K. Tsuchiya, Y. Yokoyama, Y. Todaka and M. Umemoto: Mater. Trans., **50** (2009) 1123-1127.
12) K. Tsuchiya and O. Ciuca: Mater. Sci. Forum **667-669** (2011) 17.
13) S. Emura, K. Tsuzaki and K. Tsuchiya: Mater. Sci. Eng. A **528** (2010) 355.
14) X. H. Min, K. Tsuzaki, S. Emura and K. Tsuchiya: Mater. Sci. Eng. A (2011) in press.

センサ材料センターの５年

―インテリジェントセンサデバイスに関する基盤研究―

センター長　羽田 肇

１．センターの目的

安全・安心社会を脅かす事象は、予想困難な地震等の自然災害、あるいは日常的に産業、生活場から発生する有害物質・病原体の他、近年では、テロあるいは犯罪のように故意に引き起こされる障害がクローズアップされ、大きな問題となっている。安全・安心社会形成には、これらの障害をいち早く検知し、無害化することが不可欠であるが、これまでは、個々の問題に対しそれぞれ対策を講じてきた。

上記の事情は、欧米でも同様で、とりわけ米国では、2001 年 9 月 11 日に発生した同時多発テロ事件以来、障害のセンシング技術の開発が最重要課題の一つとなっている。かような共通認識の下、日米のアカデミックなレベルでのセンサ科学の方向性を探るべく、日本学術会議・米国科学アカデミー主催の下、”Japan-US Workshop on the Future of Sensors and Sensor Systems”が、つくばで開催されている[1]。このワークショップにおいて、「新興・再興の脅威に対処するには新規なセンサの開発が不可欠であり、そのためには、弛まない基盤的研究を行っていく以外、王道は無い」という考え方が、重要な結論の一つとして提示された[2,3]。日本語の諺で言えば、「急がば回れ」であろう。エネルギー分野においてもセンサの重要性は強く認識されているところである。例えば、プラント等の損傷をいち早く検知することが、重大な事故を未然に防ぐことに繋がる。このような今日的なセンサ応用を開発するに当たっても、しっかりした基礎の上にはじめて実りある成果が期待される。

インテリジェントセンサの基本的な考え方は以下の通りである。具体的に言えば、例えば、ダイオキシン類は、図１で示した一連の化合物の総称であり、数百種類の化合物が存在する。これまでの考え方では、この数百種類の化合物、それぞれに対応したセンサが必要となる上、新たなダイオキシン類には無力である。一方、ダイオキシン類に共通した性質を持つ化合物であれば、危険性が高いと言える。インテリジェントセンサの考え方では、かような危険性の発現にかかわる特徴を検知することを基本としている。この考え方をさらに押しすすめると、「リスクや化学種そのものを検知する」方向から、「ヒトや環境が受ける影響を指標としたセンサ技術であれば、物質主体でなくリスク主体のセンシングが可能になる」と考えられ、これを「定質センサ」[4,5]と呼称している。すなわち、本プロジェクトの目的は、「定質」的な考え方に基づく新たなセンサ材料・システムを提案する事と換言しても良い。

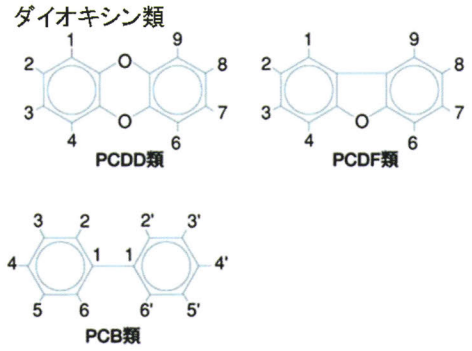


図1 ダイオキシン類の構造．二つのベンゼン環に塩素が結合していることが特徴的である

２．活動概要

以上の提案を実施するに当たって、電気的な面からセンシング機構解明を行う「(A) エレクトリカルセンシング機能研究」(センサ化学グループ担当)、および音響的な側面から研究する「(B) アコースティカルセンシング機能研究」(センサ物理グループ担当)、光学的センサ機能を探求する「(C) オプティカルセンシング機能研究」(光学センシング材料グループ担当)、さらにインテリジェントセンサとして不可欠なアクチュエータ機能を研究する「(D) アクチュエータ機能研究」(アクチュエータ機能グループ担当) の四つのサブテーマを設けた。

本研究を進めるとともに、本研究に関わる情報発信、および社会的なニーズの把握を図る目的で、「安全・安心を見守るセンサ技術と定質と

いう考え方」シンポジウム、ならびにセンサ材料センターセミナーを開催した。各会合は以下の通りである。

第1回「安全・安心を見守るセンサ技術と定質という考え方」シンポジウム
2007年2月27日
化学会館 7階大ホール

第2回「安全・安心を見守るセンサ技術と定質という考え方」シンポジウム
2008年3月12日

第3回「安全・安心を見守るセンサ技術と定質という考え方」シンポジウム
2009年3月11日
化学会館 7階大ホール

2006年度　センサ材料センター セミナー
2007年3月13日
NIMS／ナノ・生体棟　3階　331・332号室
センサ材料開発の問題点に関し議論を行った。

2007年度　センサ材料センター セミナー
2008年2月26日
NIMS／研究本館（千現地区）8階 中セミナ室
新しいセンサ材料・システムに関する議論を行った。

3．研究成果

本プロジェクトでは、最終的には社会の安全・安心という利益をもたらすセンサデバイス・システムを開発することが動機となっているが、これを基礎的な現象解明に立脚している点に特徴がある。従来の社会の安全・安心に関わるセンサ研究は、対象が明確に限定されているため、必ずしもセンサ機能の基礎的理解が十分であったとは言えない。そのために、限定した対象とは異なる新興の障害が生じた際、迅速的な対応が困難になることが予想される。従来の研究手法に、本提案で究明される科学・技術を組み合わせることで、センサ研究に新たな科学・技術のパラダイムを拓くことになり、迅速な問題解決の一助となる事が期待された。以下に、各サブテーマの成果をトピックス的に記述する。

3-1 エレクトリカルセンシング機能研究サブテーマ（センサ化学グループ担当）

本サブテーマでは、高速応答性化学センサデバイスの開発をするために、物質表面に吸着する化学種と固体との相互作用研究を可能とする材料プロセスを開発することを目標とした。

これまでの化学センサは感度向上のために、ポーラスな粉体あるいは単純な薄膜を利用していた。しかしながら、ポーラス材料では気相拡散過程を経るため最速で数秒かかってしまうことが難点の一つとなっていた。本サブテーマでは、ナノ粒子を単層粒子として二次元的に配置する事で、応答速度を、秒以下とすることが可能とする材料開発を行った。さらに、センサ機構としてはポーラス材料同様、界面を利用することが可能で薄膜では実現できないppbオーダーの分析が可能となる。また、この形態を使用することで物質が本来持っている化学センサとしての機能が評価でき、SPR現象等を駆使して化学センサの素過程について検討した（図2参照）。

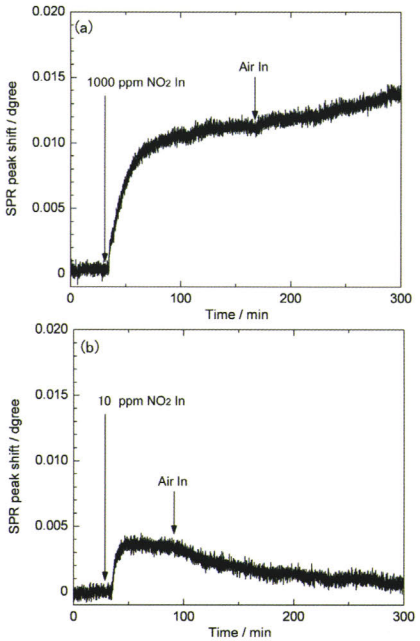


図2 ZnO/Au 薄膜を使ったSPRセンサのNOxに対する応答[6]

3-2 アコースティカルセンシング機能研究（センサ物理グループ担当）

地震や火山活動及び日常騒音（低周波から音波）などを監視するためのアコースティックセンシングシステムが緊迫的に必要となっている。

このようなシステムの核心となっているのは高性能の圧電材料である。現在使用されている有毒な Pb 含有の材料（PZT）を代替する環境に優しい高性能の圧電材料を緊急に開発していくことが求められている。本研究は環境に優しい鉛フリーの高性能圧電材料を研究開発し、アコースティックセンシングシステムの構築に必要な核心材料を提供する。また、圧電以外のフェロイック（Ferroic）材料（磁性材料やマルテンサイトなど）においてもセンシングに使える材料や機能も探った。本サブテーマでは、新しい考え方に基づく圧電体材料を探索した結果、PZT の特性に匹敵する高性能の圧電体を見いだすことに成功した [7]。新しい理論は「三重臨界点（tricritical point）を持つ MPB 理論」と呼ばれている。MPB（Morphotropic Boundary 相境界）とは、圧電材料の状態図上で 2 種類の異なる強誘電相の境界を意味し、MPB が立方相－菱面体相－正方相の三重臨界点を持つ場合、高い圧電特性を有する。この条件を満足するすべての MPB 材料系において高い圧電効果が期待され、PZT はこの条件を満たした一つの例に過ぎない。つまり、高い圧電効果は鉛と無関係である。これまでの非鉛圧電材料の MPB は三重臨界点を持っていないため、ソフト PZT のような高い圧電効果は実現できなかった。

この理論に基づいて、新しい非鉛系 BZT-BCT（$Ba(Zr,Ti)O_3$-$(Ba,Ca)TiO_3$ の略、つまり、チタン酸ジルコン酸バリウムとチタン酸バリウムカルシウムの固溶体）を設計した。この系の状態に三重臨界点（tricritical triple point）による MPB が存在しており、MPB 組成の 50%BCT では室温での圧電定数 d_{33} は 620pC/N という非常に大きい値が得られた（図 3 参照）。

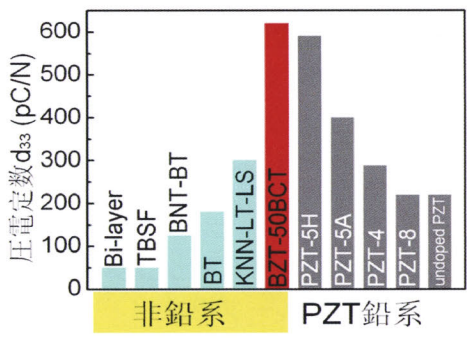


図3 Comparison of BZT-50BCT のd_{33}の値と他の圧電材料の値との比較

3-3 オプティカルセンシング機能研究（光学センシング材料グループ担当）

本サブテーマでは、光学特性評価の立場からセンサ機能について検討する。すなわち、これまで行ってきた太陽光ブラインド性を持つ熱安定な SD 型あるいは MSM 型ダイヤモンド DUV フォトセンサの開発研究について概観することにある [8-11]。具体的には、太陽光下においても、深紫外線（190～280nm）を選択的に検知する小型固体素子型の深紫外光センサの開発を目標とした。性能的には実用上十分な①可視光と紫外光での感度差が 6 桁以上、②lnW/cm^2 の微弱深紫外線が検知しうる感度を持つこと、③高温動作（少なくとも 400℃以上の高温で動作しうるデバイスを作製することを目標とし、最終的には、深紫外線センサデバイスのプロトタイプを提案する。更に、紫外部での発光材料の探索を行った。

以上の探索の結果、図 4 に示したような、優れたソーラーブラインド性を有する、ダイヤモンド薄膜 UV フォトセンサの開発に成功した。この材料では、B 濃度 $10^{21}m^{-3}$ 以下のダイヤモンド薄膜上に作製した熱処理前の HfN-SD 型フォトセンサであるが、(a) 順方向-10V における光応答特性、および (b) 光強度 $0.2W/m^2$ の 220nm 光に対する応答時間特性を示す。可視光ブラインド比 10^6 を維持しながら、応答時間 0.3 秒以下の高速応答性が得られていることが判明した。

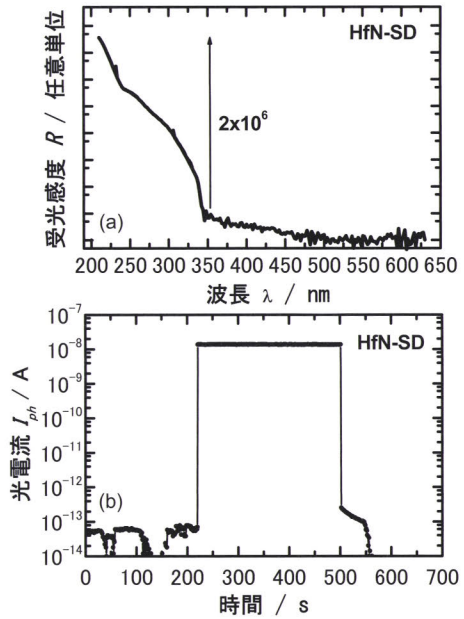


図4 HfN SDタイプのフォトレスポンス(a)と応答性(b)

3-4 「アクチュエータ機能研究」（アクチュエータ機能グループ担当）

本サブテーマでは、従来の圧電素子に比べて桁違いに大きい力を発生することから実用化が期待されている形状記憶合金薄膜アクチュエータの開発を行った。従来の Ti-Ni 二元系形状記憶合金に第三元素を添加することによって、1) 組成依存性が少なくて量産が可能な形状記憶合金薄膜（3インチウエハ内の安定した特性を目標とした）、2) 高強力形状記憶合金薄膜（現在の 200MPa から 1GPa へ発生力を増やす）、3) 車載用形状記憶合金薄膜（作動温度を現在の 60℃から 100℃に上げる）、4) 二方向形状記憶合金薄膜（新しい二方向形状記憶処理技術の開発）、5) 新しい機能を付加した多層形状記憶合金薄膜などの多様なアクチュエータの開発を行い、用途の拡大を目指した。また同時に、マイクロデバイスへの実用化を促すためにデバイス応用のための基盤技術（設計支援技術、製造プロセスの管理技術、デバイスの信頼性の確保など）の確立を図った。

図 5(a)の例では、600℃で 1 時間の熱処理を行った $Ti_{51.5}Ni_{33.1}Cu_{15.4}$ 合金薄膜の形状記憶特性を示した。薄膜に一定荷重を付加した状態で冷却･加熱を行い、その時のひずみを測定した。冷却時にマルテンサイト変態によって発生した変態ひずみは、加熱時の逆変態によって完全に元に戻ることがわかる。図 5(b)の $Ti_{51.7}Ni_{48.3}$ 二元合金薄膜では低荷重側で 2 段階の変形が見られる。これは、Ti-Ni 合金の変態が冷却に伴って B2 相→R 相→B19’ 相の 2 段階で進むことによる。荷重が大きくなると両者の変態温度は近づき、B2 相→B19’ 相の 1 段の変態になる。以上のような性質は、バルク試料では難しく、薄膜形状記憶合金で初めて実現できたものである。

4．今後の研究動向

エレクトリカルセンシング機能研究を担当したセンサ化学グループでは、新規ナノ物質形成プロセスとして球状 ZnO 粒子の形成に成功し、その材料がセンサ機能を持つことを確認した。しかしながら、従来材料に比して、必ずしも優れたパーフォーマンスを示すには至らなかった。これは、添加物の最適化が成されていないためで、これに対応すべく、コンビナトリアルイオン注入による物質探索を提案し、それによって作成されたケミカルライブラリーのレセプター機能評価に当たって、SPR 法が有効であることを示した。さらにこれらの基礎となる、薄膜形成法、SIMS による評価法についても新たな地検を得ることができた。一方、当初、オプトグループとの連携により、紫外光を利用したセンサデバイスの提案することも目標とした。これについては、紫外光の利用の面では進展があったものの、これらの結果をデバイス形成までには至らなかった。第三期中期計画においては、これらを総合したデバイス開発を引き続き行っていく計画である。

アコースティカルセンシング機能研究を担当したセンサ物理グループでは、主に非鉛圧電体の開発に注力してきた。高性能非鉛材料に関する三重点 MPB 理論は、今後さらに良い高性能非鉛圧電材料の設計開発に指針を与えると考えられる。今後は BZT-BCT より更に高性能を持つ非鉛圧電材料の発見に繋がる可能性がある。この理論を磁歪材料分野に応用することにより、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。

オプティカルセンシング機能研究では、光学特性評価の立場からセンサ機能について検討し

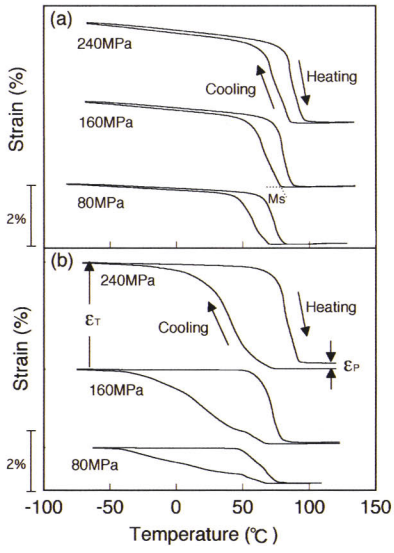


図5 様々な応力に対する，歪み－時間曲線．(a) $Ti_{51.7}Ni_{48.3}$ と (b) $Ti_{51.5}Ni_{33.1}Cu_{15.4}$ 薄膜．試料は600℃において 1 時間焼鈍したものである

た。具体的には、太陽光下においても、深紫外線（190～280nm）を選択的に検知する小型固体素子型の深紫外光センサの開発を目標とした。性能的には実用上十分な①可視光と紫外光での感度差が 6 桁以上、②lnW／cm² の微弱深紫外線が検知しうる感度を持つこと、③高温動作（少なくとも 400℃以上の高温で動作しうるデバイスを作製することを目標とし、最終的には、深紫外線センサデバイスのプロトタイプ提案を目指した。その結果、以下の成果を上げることができた。高融点金属カーバイドおよびナイトライド金属間化合物をショットキー性およびオーム性電極として用いることによって、極めて熱安定な太陽光ブラインド型ダイヤモンド深紫外線フォトセンサの開発に成功した。更に開発したダイヤモンドセンサ素子を用いて、火災検知システムを初めて試作した。同時に、高感度性の起源となった光伝導利得現象は、ダイヤモンド内のキャリアトラップ準位を介したキャリアの捕獲・放出によって支配されていることを実験的・理論的に示すことによって、深紫外線のセンシング学理を構築した。また、ダイヤモンド pn 接合を用いたダイヤモンド紫外線センサの開発に成功し、ベルギー王立科学研究所との共同研究（太陽ライマン線観測（LYLA）プロジェクト）において、開発したダイヤモンド深紫外線センサを搭載した太陽観測衛星打ち上げ成功した。同様に AlGaN の光電効果素子を利用した火災センシングの実証も行った。しかしながら、プロジェクト最終目標に挙げた有害物質のセンシングを実証することができなかった点が反省点である。

プロジェクトの課題であった形状記憶合金薄膜アクチュエータの実用化に向けた基盤研究は、新しい Ti-Ni-Cu 形状記憶合金薄膜とその応用アクチュエータの開発によって大きい成果を挙げることができた。プロジェクト以前にもスパッタリング法で作製した形状記憶合金薄膜は MEMS 用超小型大変位・強力アクチュエータとして注目され、多くの研究が行われていた。しかし、組成制御が難しい Ti-Ni 二元合金が研究の中心であって、実用化は困難であった。本プロジェクトでは、組成依存性が小さく安定した特性を示す Ti-Ni-Cu 形状記憶合金薄膜を開発し、また簡便なアクチュエータとしてポリイミドと組み合わせたユニークな薄膜型アクチュエータを提案した。企業、大学、海外との積極的な共同研究により、形状記憶合金薄膜の用途も MEMS 用アクチュエータはもとよりセンサや超弾性を使った医療器具にまで拡がりつつある。特にポリイミド／形状記憶合金薄膜アクチュエータは、安価に生産できて簡便に使えることから、世界初の製品化の可能性も見えてきた。しかし、一方では企業との共同研究により 100℃付近の変態温度を有する安価な高温形状記憶合金薄膜アクチュエータの必要性が指摘された。今後の課題として、生産コストの低減とコストに見合う付加価値の高いアクチュエータの開発が重要である。例えば、複合化による新たな機能の開発、薄膜の形態を有効に使った用途の開発、バイアスばねを必要としない簡便なアクチュエータの開発、高温で作動する信頼性の高いアクチュエータの開発などが今後の課題として挙げられる。

プロジェクト全般では、インテリジェントセンサ開発に資するため、センサに関わる科学・技術の基盤的研究を行ってきた。その成果を披露するシンポジウムにおいては、インテリジェントセンサの基本的な考え方が議論され、定質センサのコンセプトがそのキーとなることが広く理解されるようになった。個別のグループは、上記したように概ね計画を達成できたものと判断され、多くの報告がなされている。また、多くの特許出願がなされていることからわかるように、これらの成果は単に学理的なものに留まらず、今度、実用化に向け進展するものと期待される。

インテリジェントセンサの考え方は、具体的には「定質センサ」の考え方に収斂される。この観点から、定質センサのコンセプトの普及を図るべく、シンポジウムを開催したが、これと平行して（財）新技術振興渡辺記念会の研究助成（2008 年度下期）を受け「定質センサによる化学・生物剤の網羅的検出技術に関わる調査研究」を実施した。この調査研究では、定質センサに関わる技術に関し、「リスクコンタミナンツの定質センサ検知に対する技術需要の調査」、「定質センサによる検知技術の開発調査」、および「リスクコンタミナンツ検知のための定質センサ材料およびシステムの信頼性を確立する技術開発調査」の 3 つに分類し、上記シンポジウム支援、アンケート、聞き取り調査、文献調査等、幅広く実施した。結果として、定質というコンセプトに基づき開発される（すでに一部で技術化されつつある）センサ技術が、未知既知のリスクを明らかにし、安全安心の確保に非常

に有用であることが明らかにされた。さらに、定質という考え方による分析・センサ技術は、有用物質の検索・発見や、生産現場のQCなど、さらに広い用途に資することも明らかになった。その一方で、上述したように、リスクマネージメントの考え方を踏まえた今後の技術開発、技術普及、産業化、そしてそれによる安全安心な社会の形成には、幾つかの課題があることが浮き彫りにされた。さらに、これらの障害を克服すべく、センサの基礎的検討を含めた新たな研究システムの構築が不可欠なことが示された。この調査の詳細については、調査報告書を参照されたい[6)]。

センサを取り巻く情勢は時々刻々変化している。我々の研究は基礎に根ざしていることから、これらの社会的変化に惑わされることなく、グローバルに適用可能なセンサ科学の基礎を構築できた。しかしながら、反面、センターとしての総合的な成果として単にインテリジェントセンサを提案するのみで、それを実証するためのセンター全体が関わるような総合的なデバイス形成まで至らなかった点は、反省点として残る。今後、この方向の研究を行っていくためには、NIMSの枠に囚われず、大学を中心としたアカデミー、他の国研、あるいは国内の産業界のみならず、グローバルな研究組織体を形成する必要がある。この好例として、ダイヤモンド紫外光センサのヨーロッパ衛星搭載を挙げることができる。プロジェクト期間中に、国際的な共同研究の核も形成されたことから、今後、具体的なセンサ共同研究として進展していくと確信している。

参考文献

1) http://www7.nationalacademies.org/gdest/GDEST_Japan_US_Workshop_Main.html
2) L. M. Branscomb: "From Science Policy to Research Policy," in Investing in Innovation: Creating a Research and Innovation Policy That Works, ed. L. M. Branscomb and J. H. Keller (Cambridge, Mass.: MIT Press, 1990), 112-139.
3) http://www.issues.org/16.1/holton.htm
4) 春山哲也：定量センサから定質センサへ、ケミカルエンジニアリング, **52(9)** (2007) 679-687.
5) Tetsuya Haruyama: Cellular biosensing: Chemical and genetic approaches, Analytica Chimica Acta, **568** (2006) 211-216.
6) K. Watanabe, K. Matsumoto, T. Ohgaki, I. Sakaguchi, N. Ohashi, S, Hshita, H. Haneda: J. Ceram. Soc. Jpn. (2010)
7) WF. Lie, XB. REN: Phys. Rev. Lett., **103** (2009) 25.
8) Y. Koide, M. Y. Liao, and J. Alvarez: Materials Transactions JIM, **46** (2005) 1965-1968.
9) M. Y. Liao, J. Alvarez, and Y. Koide: Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) 7832.
10) M. Y. Liao, Y. Koide, and J. Alvarez: Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 033504.
11) M. Y. Liao and Y. Koide: Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 1135.

データシートステーションの５年

―機械構造物の安全性・信頼性向上を目指し、構造材料データシートを作成する―

ステーション長　木村 一弘

１．ステーションの目的

データシートステーションの目的は、安心・安全な社会を構築するために必要不可欠な各種構造材料の信頼性を向上させ、安全かつ効率的に材料を利用するための材料特性データを生産し、構造材料データシートとして発信することである。また、取得した材料特性データの意味やデータ・知見等の活用方法、さらには新しい試験法や評価法を研究・開発するとともに、講演会や講習会等を通して成果の普及・啓蒙を図り、世の中の生産活動や研究開発等に貢献することを目指す。こうした知的研究基盤の構築・提供はひとたび事故が起きた時の経済損失や事故対策、また発電プラントの効率化・長寿命化といった環境エネルギー的視点からも必要不可欠な科学技術貢献である。

２．活動概要

クリープ、疲労、腐食及び宇宙関連材料強度に関する試験データを取得して、第二期中期計画期間の５ヵ年で、以下の構造材料データシートを発行した。

クリープは、1988 年以降に開始した 22 鋼種のクリープ試験を継続し、7 冊のクリープデータシートと 2 冊のクリープ変形データ集、4 冊の微細組織写真集を発行した。

疲労は、車軸・クランク軸や軸受けに使用される高強度鋼の 100 億回までのギガサイクル疲労強度特性、耐熱合金の低サイクルおよび高サイクル高温疲労強度特性、板厚 80, 40mm の溶接構造用圧延鋼の 1 億回までの疲労強度特性と 9～160mm の範囲で板厚の影響及び極低不純物チタン合金の 100 億回までのギガサイクル疲労強度特性とそれに及ぼす応力比効果の評価を行い、14 冊の疲労データシートを発行した。

腐食は、長期間大気暴露試験を継続するとともに、炭素鋼を用いて暴露試験結果に及ぼす暴露試験開始時期の影響の評価を行い、6 冊の腐食データシートを発行した。

宇宙関連材料強度は、H-IIA の LE-7A, LE-5B, LE-X 推進エンジンに用いられる材料について、対象とする材料に応じて、液体ヘリウム温度(4K)から高温(873K)の温度範囲で引張、シャルピー衝撃、破壊靭性、疲労、疲労き裂進展等の各種強度特性の評価を行い、9 冊の宇宙関連材料強度データシートと 3 冊の破面写真集を発行した。

３．成果

3-1 クリープデータシート

クリープデータシートプロジェクトは、国産耐熱金属材料の長時間クリープ試験データを取得することを目的として昭和 41 年度(1966 年)に開始し、当初計画された 44 材種のクリープデータシート作成は 2004 年でほぼ終了した。昭和 63 年(1988 年)以降には、改良 9Cr-1Mo 鋼等の新たに開発された高強度耐熱金属材料を試験対象材料としてサンプリングし、長時間クリープ試験を継続実施している。第二期中期計画 5 ヶ年は、これら 23 材種の長時間クリープ試験を実施して、7 冊のクリープデータシートを発行するとともに、クリープ変形データ集を 2 冊、長時間クリープ試験材の微細組織写真集を 4 冊発行した。第二期中期計画 5 ヶ年に発行した発行したクリープデータシート、クリープ変形データ集、微細組織写真集を以下に記す。

クリープデータシート：7 冊

No.53, 高温圧力容器用高強度クロムモリブデン鋼鍛鋼品 JIS SFVCM F22V (2.25Cr-1Mo-0.3V)のクリープデータシート

No.54, 発電ボイラー用合金鋼鋼管 火 STBA 24J1 (2.25Cr-1.6W)及び発電配管用合金鋼鋼管 火 STPA24J1 (2.25Cr-1.6W)のクリープデータシート

No.55, ガスタービン用ニッケル合金板 JIS NW6002 (Nickel based 21Cr-18Fe-9Mo)及びニッケル合金棒 JIS NW6002 (Nickel based 21Cr-18Fe-9Mo)のクリープデータシート

No.56, 発電ボイラー用合金鋼鋼管 火 SUS 304 J1 HTB (18Cr-9Ni-3Cu-Nb-N)のクリープデータシート

No.57, ボイラ・熱交換器用ステンレス鋼管 ASME SA-213/SA-213M Grade TP347HFG (18Cr-10Ni-Nb)のクリープデータシート
No.58, 発電ボイラー用ステンレス鋼管 火 SUS310J1 TB (25Cr-20Ni-Nb-N)のクリープデータシート
No.59, 耐食耐熱超合金棒 JIS NCF718-B (Nickel based 19Cr-18Fe-3Mo-5Nb-Ti-Al)のクリープデータシート

クリープ変形データ集：2冊

No.D-1, ボイラ・熱交換器用クロムモリブデン鋼鋼管 ASME SA-213/SA-213M Grade T91 (9Cr-1Mo-V-Nb)及びボイラ及び圧力容器用クロムモリブデン鋼鋼板 ASME SA-387/SA-387M Grade 91 (9Cr-1Mo-V-Nb)のクリープ変形データ集
No.D-2, ボイラ及び圧力容器用クロムモリブデン鋼鋼板 ASME SA-387/SA-387M Grade 91 (9Cr-1Mo-V-Nb)のクリープ変形データ集 －SR 熱処理の影響－

微細組織写真集：4冊

No.M-6, 蒸気タービンロータ用クロムモリブデンバナジウム鋼 ASTM A470-8 (1Cr-1Mo-0.25V)クリープ試験材の微細組織
No.M-7, 耐熱鋼遠心力鋳鋼管 SCH 22-CF (25Cr-20Ni-0.4C)クリープ試験材の微細組織
No.M-8, 耐熱鋼遠心力鋳造管 SCH 24 (25Cr-25Ni-0.4C)クリープ試験材の微細組織
No.M-7A, 耐熱鋼遠心力鋳造管 SCH 22-CF (25Cr-20Ni-0.4C)クリープ試験材の微細組織

これらの活動の成果として、2006 年 4 月 7 日に『10 万時間を越える超長時間の高信頼性クリープ試験によるクリープデータシートの作成』が、日本機械学会賞(技術)を受賞した。

また、第二期中期計画5ヶ年において、40 年を超える長時間のクリープ破断データを取得するとともに、これまでに確認されている世界最長のクリープ試験データを超える、超長時間のクリープ試験データを取得した。

40 年を超えてクリープ破断した試験片を図 1 に示す。試験材料はボイラ及び圧力容器用炭素鋼鋼板（JIS SB480）の 0.3%炭素鋼であり、試験条件は 400℃、294MPa、クリープ破断時間の 350,771.8h は 40 年 5 日と 11 時間 46 分に相当する。これらの超長時間のクリープ試験データを図 2 に示す。図 2 は図 1 に示すクリープ破断試験片のクリープ曲線と世界最長記録を更新した長時間クリープ試験データを併せて示したものである。同一規格材である CaN ヒートは 40 年を超えてクリープ破断したが、CaG ヒートは従来の世界最長のクリープ試験データである 356,463h を更新した。このように、同一規格材でもクリープ破断強度に大きなヒート間差が生じる理由は、材料規格では規定されていない微量合金元素である Mo 量に依存するためである[1)]。

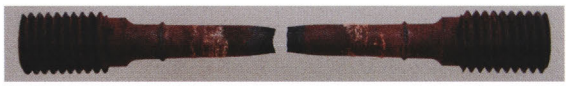


図1 350,771.8hでクリープ破断した試験片，材料：0.3C鋼 (JIS SB480)，試験温度：400℃，試験応力：294MPa，試験時間：40年5日11時間46分

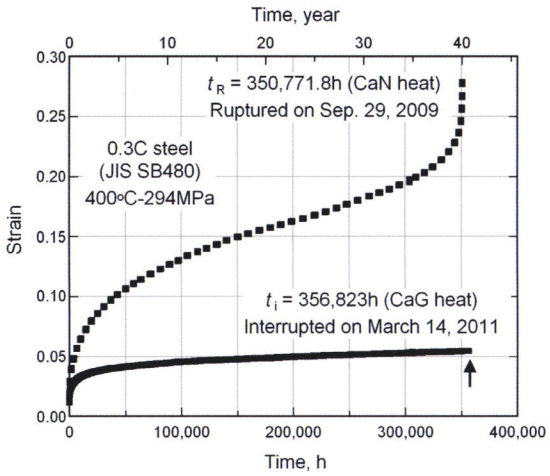


図2 ボイラ及び圧力容器用炭素鋼鋼板JIS SB480のクリープ曲線

3-2 疲労データシート

① 長期常温疲労データシート

自動車を始めとする機械の軽量化・省エネ化に伴い高強度鋼の需要は高まっているが、高強度鋼においては今まで打ち切りの試験回数とされてきた 1000 万回以上で内部破壊が起こり、疲労限が消滅するという新たな問題が顕在化した。そこで、第二期では第一期からの継続である炭素鋼 S40C と低合金鋼 SCM440 に加え、軸受け鋼 SUJ2 について、100 億回までのギガサイクル疲労データシートを発行するとともに、マグネシウム合金押出材（AZ61 と AZ31）の疲労データシートを発行した。

② 高温疲労データシート

発電プラントや輸送動力の一層のエネルギー高効率化（燃焼温度の高温化）を実現するため

には、高強度耐熱材料の需要が高まってきた。そこで、第二期では、耐食耐熱超合金板NCF800H（21Cr-32Ni-Ti-Al）の三角波ひずみ制御による長期高温疲労特性とニッケル合金板NW6617（Ni-22Cr-12Co-9Mo）の三角波による長期低サイクル疲労及び台形波によるクリープ疲労特性を評価して、疲労データシートを発行した。

③　溶接継手疲労データシート

大型溶接構造物の疲労設計、保守管理では引張溶接残留応力の存在する疲労寿命曲線を想定しなければならないが、小型の疲労試験片では実構造物に相当するような残留応力が開放されてしまい、実構造物の疲労強度特性を精度良く評価することができない。そこで、板厚を変えた溶接継手試験片を用いて、疲労強度特性に及ぼす板厚の影響について検討を行ってきた。第二期では、板厚 80mm と 40mm の溶接試験片の疲労データシートを発行し、板厚 9～160mm の範囲で，板厚の増加に伴う疲労強度特性の低下を定量的に解明した。溶接構造用圧延鋼（SM 490B）溶接継手の疲労強度特性に及ぼす板厚の影響を図 3 に示す[2]。

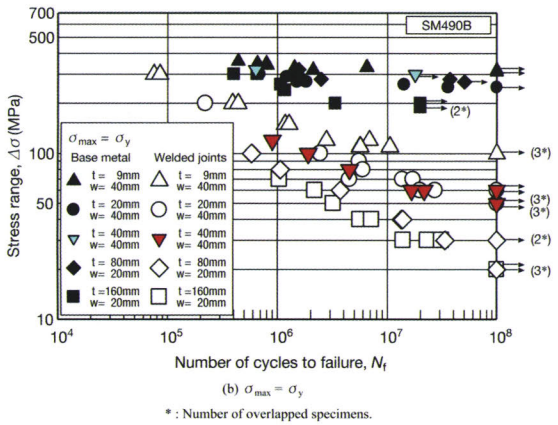


図3 溶接構造用圧延鋼（SM 490B）溶接継手の疲労特性に及ぼす板厚の影響[2]

④　チタン合金疲労データシート

チタン合金は優れた耐食性と高い比強度を有するため、航空宇宙産業や海洋開発機器など多くの分野で需要が高まっている。しかし、高強度鋼と同様に長寿命域で内部破壊が起こるため、疲労限の消滅が問題となっている。そこで、第一期では最も汎用性の高い Ti-6Al-4V 合金（普通材）を中心にギガサイクル疲労特性データシートを出版した。第二期では生体材料としても期待されている Ti-6Al-4V ELI 合金を中心に 100 億回までのギガサイクル疲労特性データシート（図 4）に加え、実用面で重要な高応力比側のギガサイクル特性データシートを出版した。

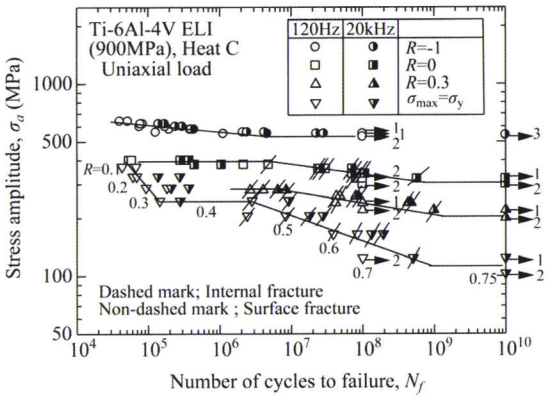


図4 Ti-6Al-4V ELI合金(900MPa級)の最高100億回までのギガサイクル疲労強度特性[3]

第二期中期計画 5 ヶ年に発行した発行した 14 冊の疲労データシートを以下に記す。

No.102, 炭素鋼 S40C (0.40C)の超音波疲労特性データシート

No.103, チタン合金 Ti-6Al-4V ELI (1100MPa 級)の疲労特性データシート

No.104, 機械構造用合金鋼 SCM440 (0.40C-1Cr-0.2Mo)のギガサイクル疲労特性データシート

No.105, チタン合金 Ti-6Al-4V ELI (900MPa 級)のギガサイクル疲労特性データシート

No.106, 機械構造用合金鋼 SCM440 (0.40C-1Cr-0.2Mo)の超音波疲労特性データシート

No.107, チタン合金 Ti-6Al-4V ELI (1100MPa 級)のギガサイクル疲労特性データシート

No.108, 溶接構造用圧延鋼 SM490B 荷重非伝達すみ肉溶接継手の疲労特性データシート－板厚の効果（その 3，板厚 80mm）－

No.109, 耐食耐熱超合金板 NCF800H (21Cr-32Ni-Ti-Al)の長期高温低サイクル疲労特性データシート

No.110, マグネシウム合金押出材 AZ61 (Mg-6Al-1Zn)と AZ31(Mg-3Al-1Zn)の疲労特性データシート

No.111, チタン合金 Ti-6Al-4V (900MPa 級)の高応力比側ギガサイクル疲労特性データシート

No.112, 軸受鋼 SUJ2 (1.0C-1.5Cr)のギガサイクル疲労特性データシート

No.113, ニッケル合金板 NW6617 (Ni-22Cr-12Co-9Mo)の長期高温低サイクル疲労特性データシート

No.114, 溶接構造用圧延鋼 SM490B 荷重非伝達すみ肉溶接継手の疲労特性データシート－板厚の効果（その 4，板厚 40mm）－

No.115, チタン合金 Ti-6Al-4V ELI (900MPa 級）の高応力比側ギガサイクル疲労特性データシート

3-3 腐食データシート

腐食データシートプロジェクトは、1998 年に開始した大気暴露試験を引き継いで、低合金鋼の長期大気腐食特性を取得することを目的として、耐候性鋼の主要合金成分を添加した二元系合金を軸として2002年から開始した。その後、市販材および溶製材を新たに追加して、大気曝露試験を開始した。第二期中期計画 5 ヶ年も、NIMS 内の大気曝露試験施設の他、日本ウェザリングテストセンターの銚子試験場と宮古島試験場の計 3 箇所の曝露サイトにおいて、直接曝露と遮へい曝露の 2 条件で二元系合金、炭素鋼、耐候性鋼等の長期試験を継続実施してきた。第二期中期計画 5 ヶ年においては、最長 10 年間の大気曝露試験データを取得してデータをまとめるとともに、大気曝露試験を毎月開始する短期繰返し曝露試験データを取得して、6 冊の大気腐食データシートを発行した。銚子試験場で 10 年間大気曝露した Fe-1%Ni 及び Fe-1%Cr 試験片の外観写真を図 5 に示す[4]。開放条件よりも遮蔽条件下での曝露試験片の方が腐食の程度が大きく、その程度は Fe-1%Ni よりも Fe-1%Cr の方が大きい。一月毎に炭素鋼の大気曝露試験を開始して、それぞれ 1 ヶ月と 1 年間の大気曝露試験により求めた腐食減量を、開始時期に対して整理して図 6 に示す[5]。1 ヶ月間の腐食減量は曝露試験開始時期の違いにより大きく異なるが、1 年間の腐食減量は曝露試験開始時期によらず、ほぼ一定であることを明らかにした。第二期中期計画 5 ヶ年に発行した発行した 6 冊の大気腐食データシートを以下に記す。

No.1B, Fe-Cr, Fe-Ni 二元系合金 大気腐食特性データシート

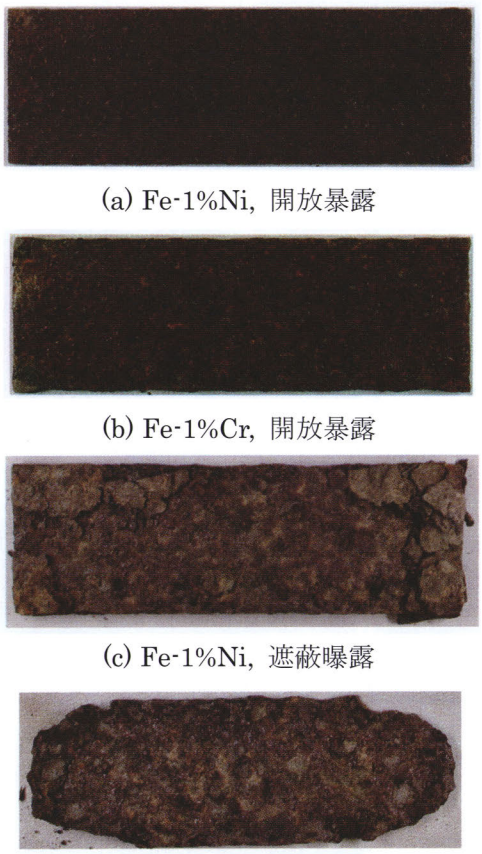
No.1C, Fe-Cr, Fe-Ni 二元系合金 大気腐食特性データシート

No.3A, 炭素鋼、耐候性鋼 大気腐食特性データシート

No.3B, 炭素鋼、耐候性鋼 大気腐食特性データシート

No.4A, Fe-P, Fe-Cu 二元系合金 大気腐食特性データシート

No.5, 炭素鋼の短期繰り返し暴露の大気腐食特性データシート



(a) Fe-1%Ni, 開放暴露

(b) Fe-1%Cr, 開放暴露

(c) Fe-1%Ni, 遮蔽曝露

(d) Fe-1%Cr, 遮蔽曝露

図 5 銚子試験場で 10 年間大気曝露した試験片

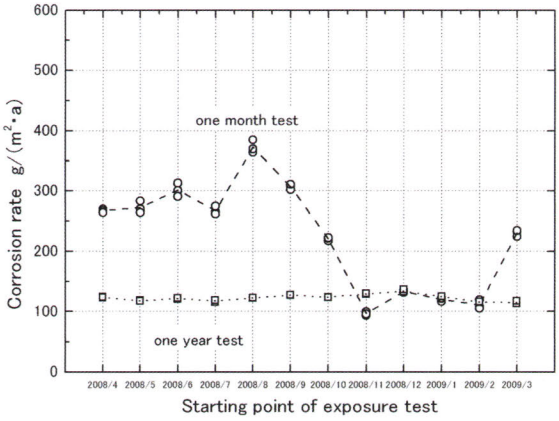


図6 炭素鋼の1ヶ月及び1年間の腐食減量に及ぼす曝露試験開始時期の影響[5]

3-4 宇宙関連材料強度データシート

国産宇宙ロケットエンジンを主とした液体水素利用機器の開発の安全性と信頼性を確保することを目的として、使用される材料の強度特性のデータ整備に関し、2000年に宇宙開発事業団（NASDA, 現宇宙航空研究開発機構(JAXA)）側から協力の依頼があり、それを契機にして宇宙関連材料強度データシートの作成が始まった。液体ロケットH-IIAのLE-7Aエンジンおよび LE-5Bエンジンに用いられる材料につき、緊急性に応じて試験計画を策定し、試験・評価を実施した。2002年度に1冊目の宇宙関連材料強度データシート、No.1を発行して以来、毎年データシートを発行しており、第二期中期計画5ヶ年では9冊のデータシートを発行した。さらに、強度特性の理解を深めることを目的として、破面の観察及び破面写真の収集整理を行い、3冊の破面写真集を発行した。アロイ718鋳造材の疲労き裂進展特性に及ぼす温度の影響を図7に、疲労き裂先端部の破面写真を図8に示す[6]。

第二期中期計画5ヶ年に発行した発行した9冊の宇宙関連材料強度データシートと3冊の破面写真集を以下に記す。

宇宙関連材料強度データシート：9冊

No.10, アロイ 718 鋳造材の破壊靭性および高サイクル疲労特性データシート

No.11, コバルト基超合金アロイ 188 の高サイクル疲労特性データシート

No.12, アルミニウム合金 A356-T6 鋳造材の破壊靭性および高サイクル疲労特性データシート

No.13, Cu-Cr-Zr 合金の低サイクル疲労特性データシート

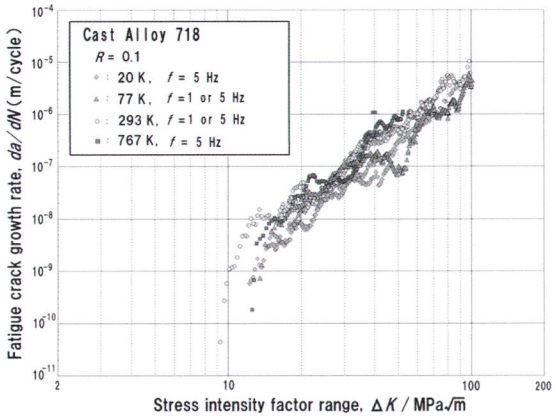


図7 アロイ718鋳造材の疲労き裂進展特性に及ぼす温度の影響[6]

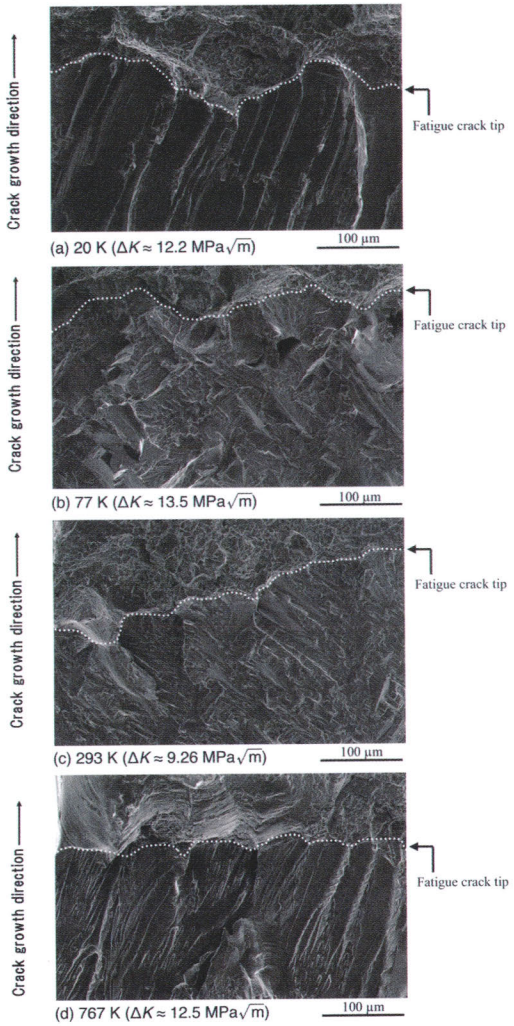


図8 アロイ718鋳造材の疲労き裂先端部の破面写真[6]

No.14, Ti-5Al-2.5Sn ELI 鍛造材(φ180 mm ビレット)の疲労き裂進展特性データシート

No.15, アロイ 718 鍛造材(φ165 mm ビレット)の疲労き裂進展特性データシート

No.16, 低炭素アロイ 247 一方向凝固材の高サイクル疲労特性データシート

No.17, アルミニウム合金 A356-T6 鋳造材の疲労き裂進展特性データシート

No.18, アロイ 718 鋳造材の疲労き裂進展特性データシート

破面写真集：3冊

No.F-1, Ti-5Al-2.5Sn ELI 合金(φ180mm billet)の破面写真集

No.F-2, Ti-5Al-2.5Sn ELI 合金(φ160mm billet)の破面写真集

No.F-3, アロイ 718 鍛造材(φ165mm billet)の破面写真集

これらの活動の成果がH-IIAロケットの信頼性向上やH-IIBロケットの開発に貢献したことに対し、2009年3月19日に(独)宇宙航空研究開発機構(JAXA)から感謝状をいただいた。

3-5 データシートシンポジウム

データシートステーションでは、発行したデータシートを国内外の多くの機関に送付するとともに、NIMS物質・材料データベースの一部（NIMS構造材料データシートオンライン）としてデータシートの情報を発信しているが、一層の成果の普及促進を図るとともに、データシートユーザーとの意見交換を行い、ユーザーの意見や要望を取り入れるための場として、データシートシンポジウムを定期的に開催した。第二期中期計画の5ヶ年においては、各データシートの内容を中心として以下のように4回のデータシートシンポジウムを開催した。

- 宇宙用材料国際会議（2007年3月13日）
- クリープデータシートシンポジウム「規格・基準におけるクリープ強度特性の重要性」（2008年3月18日）
- 疲労データシートシンポジウム「疲労研究の最近の研究成果と疲労データシートの紹介」（2009年11月12日）
- 腐食データシートシンポジウム「社会基盤構造物のマネジメント　－橋梁を中心として－」（2010年6月30日）

さらに、MOUを締結しているドイツのMPAシュツットガルト及びダルムシュタット工科大学と計3回のワークショップを開催した。

- 6th NIMS-MPA-IfW Workshop on Development and Qualification of New Materials for Highly Efficient USC Power Plant, Tsukuba, Japan, 2007年3月14日
- 7th International NIMS-MPA-IfW Workshop on Advances in High Temperature Materials for High Efficiency Power Plants, Stuttgart, Germany, 2008年10月7-9日
- 8th NIMS-MPA-IfW Workshop on Advances in High Temperature Materials for High Efficiency Power Plants, Tsukuba, Japan, 2010年3月24-26日

3-6 ISO9001 品質マネジメントシステム

構造材料データシートの作成は、その品質を高めるとともにデータシート利用者からの要望を有効に取り込むことを目的として、データシートと密接に関連し，外部からの要求に応えるクリープ受託試験と事故調査と併せて、ISO 9001: 2000 "Quality management system" (JIS Q 9001: 2000 品質マネジメントシステム)の認証を2002年5月20日付で取得した。

第二期中期計画5ヶ年においても毎年の定期審査と3年毎の更新審査を受け、品質マネジメントシステムの認証を継続した。この品質マネジメントシステムに基づいて内部品質監査や計画・品質管理委員会等の日常業務を実施して、構造材料データシートのトレーサビリティの確保と品質向上、さらには円滑な業務遂行に役立てた。

4．今後の動向

宇宙関連材料強度データシートの成果が、国産ロケット用部材の設計に反映されていることは言うまでもなく、クリープデータシートの成果は国内外の許容応力や余寿命評価ガイドラインの策定に反映されており、疲労や腐食データシートの成果も材料の安全かつ適切な利用や新材料の設計に対する重要な指針を提供している。長期的かつ継続的な取組が不可欠であるクリープや疲労、大気腐食等の材料試験を今後も着実に実施して、材料の設計・製造・利用等に関する規格・標準に対してより一層積極的に貢献するための材料標準の整備に努めることが、物質・材料研究に関する公的機関としての責務である。

参考文献

1) 木村一弘、九島秀昭、八木晃一、田中千秋：鉄と鋼 81 (1995) 757.
2) 溶接構造用圧延鋼 SM490B 荷重非伝達すみ肉溶接継手の疲労特性データシート 板厚の効果（その4、板厚40mm）No.114 (2011).
3) チタン合金 Ti-6Al-4V ELI (900MPa級)の高応力比側ギガサイクル疲労特性データシート No.115 (2011).
4) Fe-Cr, Fe-Ni 二元系合金 大気腐食特性データシート No.1C (2010).
5) 炭素鋼の短期繰り返し暴露の大気腐食特性データシート No.5 (2011).
6) アロイ 718 鋳造材の疲労き裂進展特性データシート No.18 (2011).

材料創製支援ステーションの５年

―材料研究を支える創製・加工の一貫技術―

ステーション長　鳥塚 史郎

１．ステーションの目的

材料創製支援ステーションは、2006 年 4 月に物質・材料研究機構の第二期中期計画に基づいて、共用基盤部門の 8 つのステーションの一つとして設置された。当ステーションは、「創製技術セクション」と「設計試作セクション」からなり、材料研究に関する材料創製、加工の一貫した技術、装置、そして、人材を有している。NIMS における最先端の研究を、大学や企業が保有しない独自で高度な技術をもって、支援することが目的である。さらには、保有技術の研鑽、展開、継承とともに、それらの技術の外部共用を行うことも目的としている。

２．ステーションの構成

（１）創製技術セクション

金属材料研究のための金属素材の溶製技術と塑性加工技術を保有している。研究者の要望に応じて、研究素材の作製から金属組織の制御、さらには、新合金開発や新加工プロセス開発なども行っている。また、接合技術の支援も行っている。図 1 に示すように、6 人のスタッフが担当している。一部に自由使用の機器も有するが、ほとんどが完全依頼、すなわち、研究者の立ち会いの元、実験操業をエンジニアが行うという形態をとっている。

（２）設計試作セクション

図 1 に示すように、並木加工室、千現加工室、硝子工作室、試料作製室の 4 つのサブグループからなる。それぞれ、機械工作、機器設計試作、レーザ加工、硝子工作による実験機器作製、組織観察用試料作製と組織観察を担当し、研究者のニーズに応じた技術的支援を行っている。完全依頼型の技術支援のみならず、技術指導を精力的に行い、多くの研究者が工作機械や試料作製装置などを自由に使用できるよう支援もしている。

両セクションを研究者であるステーション長が統括する構成である。当ステーションは、技術を維持発展させるために、定期的かつ計画的なエンジニア職員の採用並びに教育は、最も重要な施策と考えている。

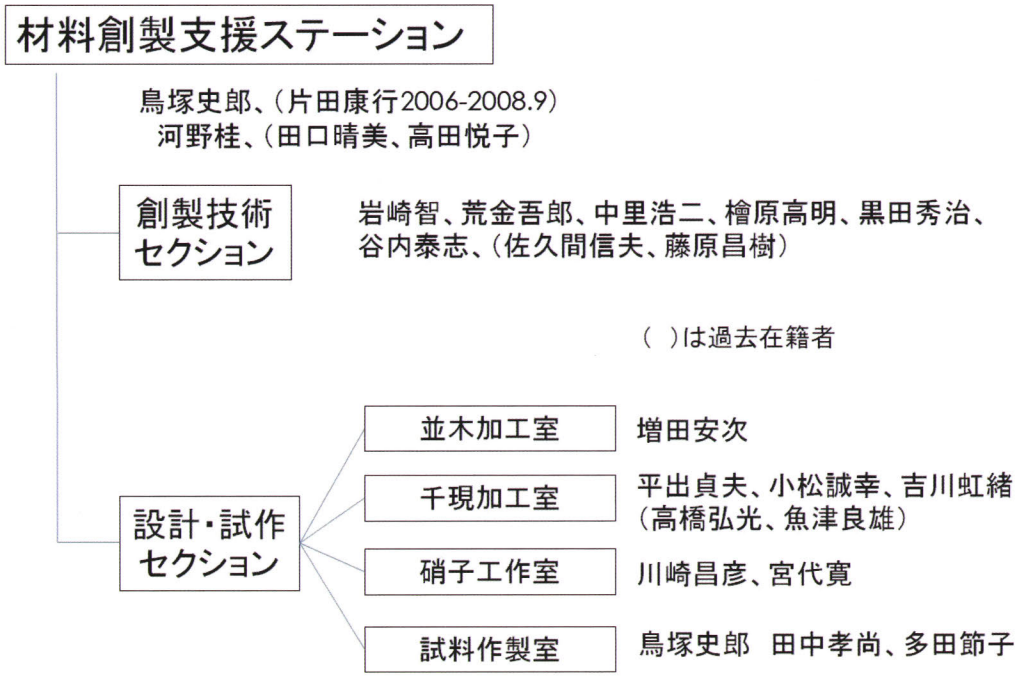


図1 材料創製支援ステーションの組織

３．活動成果

3-1 創製技術セクション

（１）概要　保有する主な設備

【金属溶解】・高周波真空溶解設備　・超清浄浮揚溶解設備　・加圧式 ESR 溶解設備
【塑性加工】・油圧鍛造機　・熱間および冷間圧延機　・溝ロール圧延機　・スェージング機
【熱処理】・移動式加熱炉　・大型加熱炉
【単純使用設備】切断機、機械加工、溶接機

（２）実績

依頼件数

5 年間の完全依頼件数の推移を図 2 に示す。なお、件数は目安であり 1 件で数 10 個などの依頼も多く、実行数では年間 2,000～3,000 個程度の処理個数をこなしている。また、単純使用設備となる汎用機器類の使用件数も図 3 に示す。

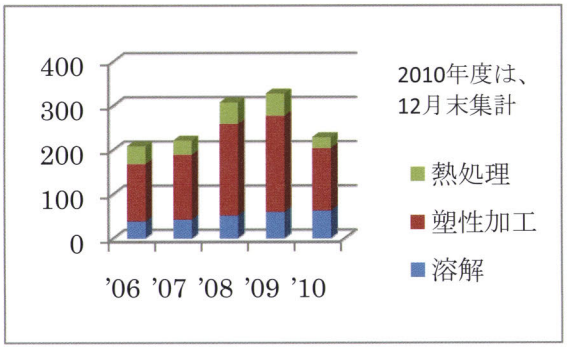


図2 溶解・塑性加工依頼件数の年度推移

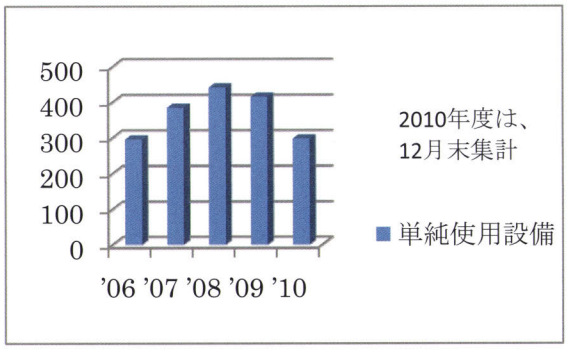


図 3 汎用機器類使用件数の年度推移

外部機関との連携

NIMS ミッションの 1 つである「機構の施設及び設備の共用」を遂行するため、当セクションでは「技術の共用」と言う概念を取り入れて、内部研究者との連名による共同研究や外部からの技術相談等による研究用サンプル作製依頼などに積極的に対応している。図 4 は研究用素材の溶製や試料の成形加工・加工プロセス開発のための塑性加工実験など、外部機関との契約件数と内部研究者連名の共同研究の件数を示したものである。年々外部依頼は増加傾向にあり、リピーターも増える傾向となっている。2010 年度は中期計画終了年度で、技術相談等の外部依頼への早急な実行の制約があった。そのため、受託を制限せざるを得ず、件数は減少したが、次年度での早急な対応を行う予定である。

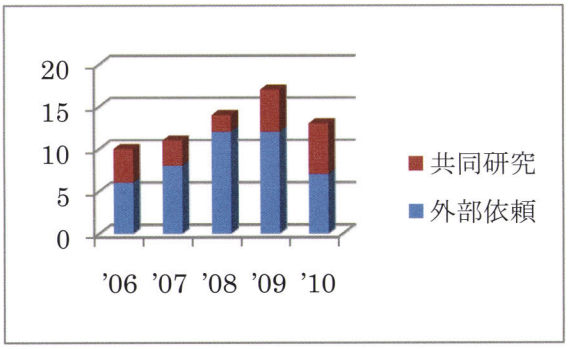


図 4 外部機関との連携件数の年度推移

広報活動

当セクションでは、内部研究者はもとより外部機関への保有設備および技術的 PR が重要との認識から、積極的に各種フェア（例：産学官技術交流・NIMS フォーラム・TX ショールームなど）に参加して広報活動に努めてきた。図 5 はそれらフェアを含め、設備見学対応や一般公開の特別企画に参加した件数をまとめたグラフである。

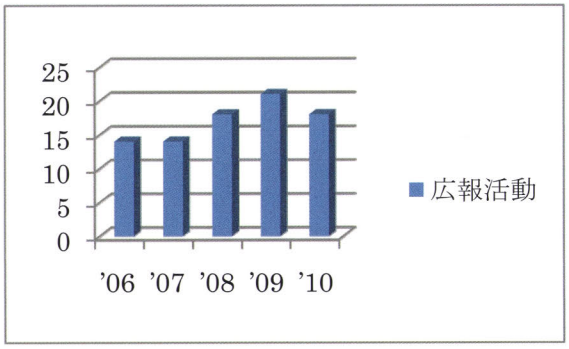


図5 広報活動に関する対応件数の年度推移

受賞

第二期中期計画の 5 年の中で当セクションでは、2 名が技術的考案により文部科学大臣表彰創意工夫功労賞を受賞している。

＊ 2006 年度　「不純物除去による耐食性抜本的改善による考案」　岩崎 智
＊ 2010 年度　「制振合金溶製に関する鋳造装置の考案」　檜原 高明

以上のように当セクションでは、設備操作だけのオペレーターまたはルーチンワークだけの設備操業者に留まることなく、研究者と一緒になって実験操業・プロセス開発・材料開発などを行う技術屋集団を目指すものである。

3-2 設計試作セクション　並木加工室

（1）概要

NIMS内の研究者を対象に技術支援を行っており、研究業務の多様化に伴う高度な支援業務に対応できるように努めてきた。以下に主な業務内容を示す。

1. 実験装置の設計製作、改良
2. ジグ等の設計製作や機械加工
3. 各種機械の保守管理
4. 技術相談・技術指導

主要管理設備は以下である。設計試作セクション専用工作室と、研究者工作室とに分かれており、フライス盤2台、旋盤5台、平面研削盤2台、ボール盤4台、CAD（図6）を管理している。

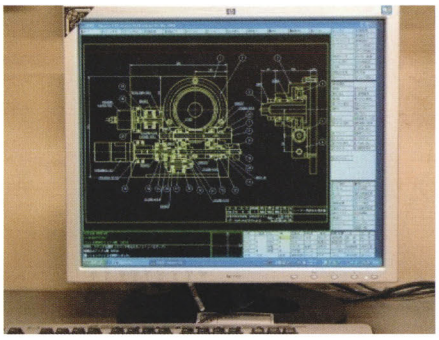


図6 機械設計支援システム

（2）実績

設計試作依頼においては、研究者と仕様を煮詰め、使用目的を理解した上で新たに設計図面を作成、製作を行ってきた。図7に過去5年間の実績を示す。

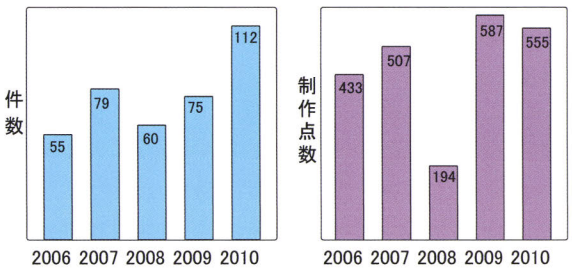


図7 2006～2010年の依頼件数と制作点数

機械加工依頼においては、必要に応じて依頼図面の修正、又は新たに図面を作成し、更には可能な限り迅速に対応することにより研究者による実験の停滞を防ぐことに努めてきた。
また、研究者自ら機械加工を行う際には安全を最大限考慮し、指導を行った。
以下に、今期の代表的な製作物品を示す。

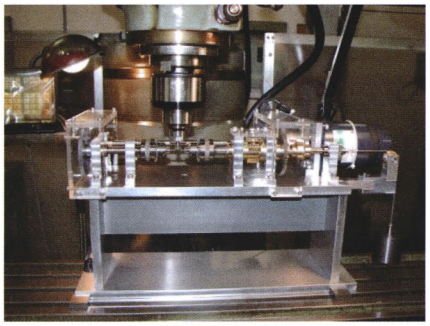


図8 微小引張試験片研削装置

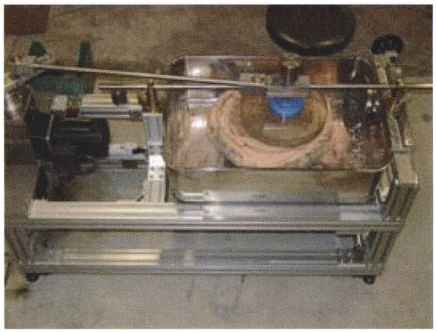


図9 光学研磨機

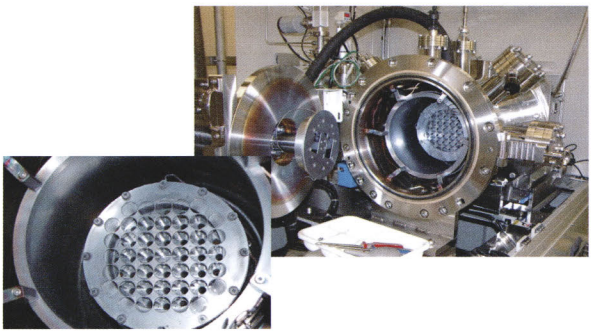


図10 ガス流制御マルチホロープラズマCVDで使用するカソード電極

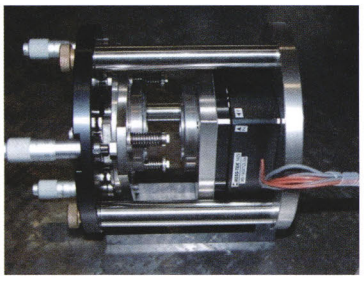


図11 ピエゾ駆動型フォトニック結晶回折波長チューニング装置

受賞

第4回理事長賞知的基盤功労賞　増田安次
「高精度光学鏡面研磨装置の設計製作」

3-3 設計試作セクション　千現加工室

（1）概要

千現加工室は、研究に必要な装置の CAD を用いた設計試作や改修、各種部品・治具等の製作、機材保守管理、機械操作・安全講習会の開催、展示工作品製作、加工室紹介パネル作成、技術相談等を主な業務としている。

主要管理設備は以下である。旋盤 5 台、フライス盤 4 台、平面研削盤 2 台、ボール盤、精密カッター2 台、ワイヤ放電加工機 4 台、数値制御旋盤 1 台、マシニングセンタ 3 台、YAG レーザ加工機 1 台、帯鋸盤、他を管理している。また、この 5 年の中で設備利用システムの開発、加工室の整備、機器の大型補修、新規設備（フェムト秒レーザ加工機システム 図 12）の導入を行った。

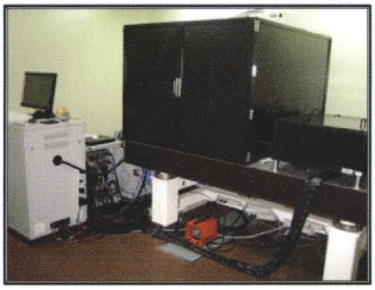
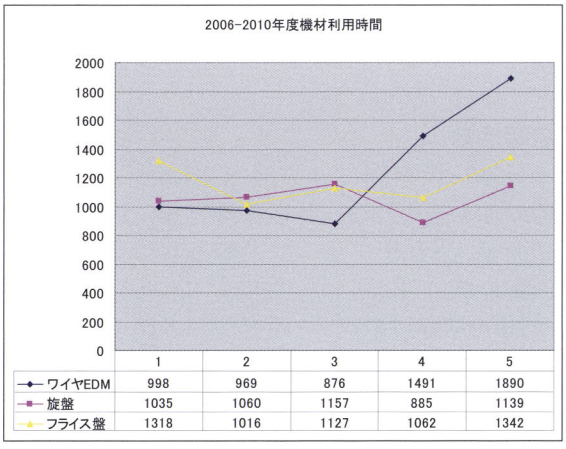


図12 フェムト秒レーザ加工機システム

（2）実績

千現加工室の特徴は、加工室機材利用者のために安全講習会・技術講習会を行い、英語での指導も実施していることから、桜地区、並木地区、ICYS からの利用も多く、機構全体の支援に貢献していることである。2009 年度は、安全・技術講習受講者のべ 51 名であった。



	1	2	3	4	5
ワイヤEDM	998	969	876	1491	1890
旋盤	1035	1060	1157	885	1139
フライス盤	1318	1016	1127	1062	1342

図13 2006～2010年度千現加工室自由予約機械の使用実績

図 13 に千現加工室の 5 年間における機器利用状況を示す。装置の稼働率は高く、例えば自由予約機械のワイヤ放電加工機、フライス盤、旋盤等は近年 1,000 時間を超えている。千現加工室が独自に開発した、「機材利用・管理システム」も利用者の増加に貢献した一因である。

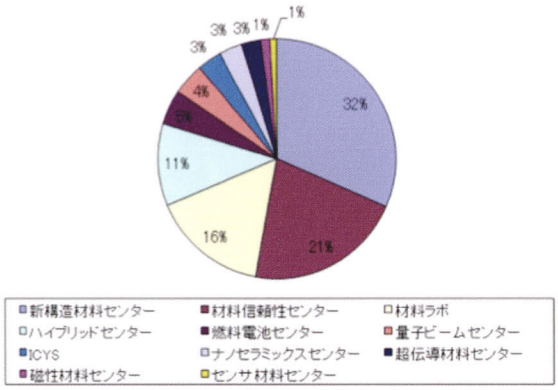


図14 2009年度千現加工室センター別利用状況

また、図 14 に 2009 年度の利用者のセンター別割合を示すが、NIMS 内の広範なセンターから利用されている。

千現加工室では、機械の自由使用だけでなく、依頼品製作も受け付けてきた。2009年度は104件あり、依頼が急増している。また、「微細加工」に特化した技術開発もあわせて遂行している。

その他

- 機構内での協力：月例ICYSブリーフィングにて千現地区共用設備の説明およびラボツァーに協力。一般公開日にて「楽しいものづくり教室」「レーザ・超音波加工」を実施。
- 外部機関との連携：中小民間企業との「研究成果実用化交流会」を実施し、機械加工企業と外注の連携を開始。
- 産業技術総合研究所、筑波大学、NIMS の 3 者協定に基づく研究協力枠にて、工作関連の連携を開始し、連携 1 回目の講演会としてレーザ微細加工・光造形セミナーを主催。
- 共同研究：㈱ソノテックとの超音波加工に関する共同研究を実施。
- 学会発表：精密工学会秋季大会で共同研究成果を発表。
- 解説記事：「超音波カッターによる引っ張り試験片加工」平出貞夫、小松誠幸、浦田勝頼（ソノテック）、加藤毅（ソノテック）：㈱日本工業出版社「超音波テクノ」2009 年 7，8 月号.

3-4 設計試作セクション　硝子工作室

（1）概要

ガラス工作室では、先導的研究開発・実用化研究に欠かせないガラス機器、装置の設計・製作や、各種試料の真空封入、ガス置換封入、精密研磨、技術指導、素材の供給、共通設備の維持管理など幅広い作業から研究技術支援を行ってきた。

おもな管理設備として、硝子旋盤、平面研削機、内面外面円筒研磨機、超音波加工機、真空封入装置等を保有している。真空封入用ターボ分子ポンプが2010年度に更新された。

（2）実績

硝子工作室では千現地区に加え、並木硝子工作室にて業務を行っており、並木地区利用者のニーズにも応えている。硝子器具、装置の設計試作及び試料の真空・Arガス封入等、多くの作製に取り組んだ。依頼件数は、図15に示す様に年々増加傾向にあり、幅広い研究室の依頼に対応してきた（表1）。

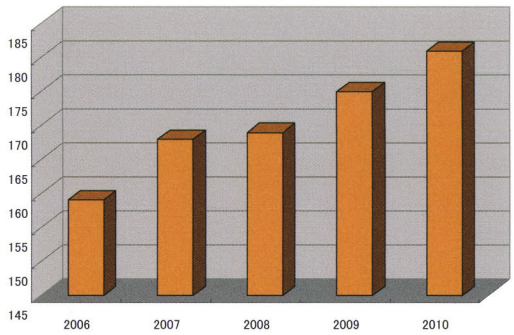


図15 5年間の依頼件数の推移

表1 5年間の地区別依頼件数

	依頼件数	千現地区	並木地区	桜地区
2006	159	126	28	5
2007	168	104	61	3
2008	170	116	53	1
2009	174	115	57	2
2010	181	120	57	4

代表的製作例

1）金属ナノ粒子製造装置の製作（図16）

製造装置の中心的部品であるガラス回転ドラムを製作し、装置本体とともに業務実施契約のもとで、企業に出荷された。

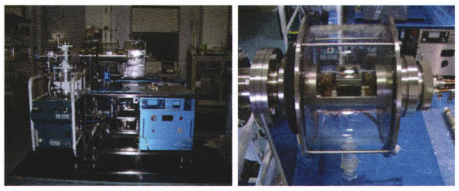


図16 金属ナノ粒子製造装置

2）超微粒子製造装置の試作・改良（図17）

この製造装置は、企業との共同出願により製品化を実現した。製品化に至るまで捕集機構等の試作を重ね多くの改良を行った。

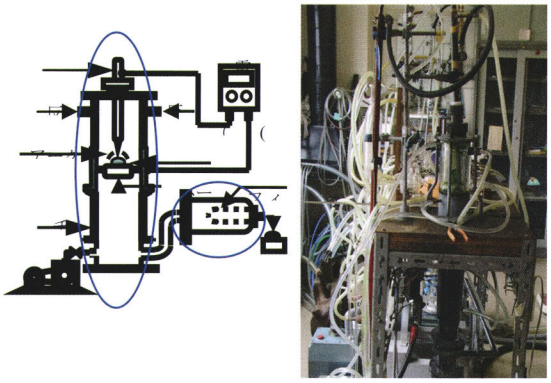


図17 超微粒子製造装置

3）触媒評価装置の設計・作製（図18）

高真空排気された反応ライン中にて、目的試料の反応ガスに対する触媒活性を定量的に評価する為の触媒評価装置である。

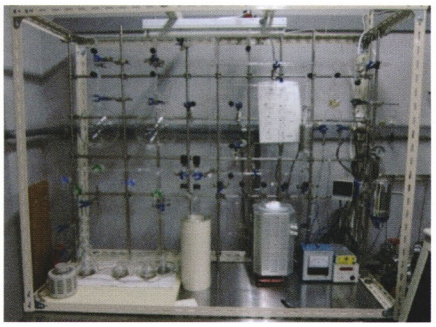


図18 触媒評価装置

その他、「ジャケット付き恒温セル・ハイドロゲルの物質透過セル」、「熱交換用ガラス蛇管」、「不活性雰囲気合成装置」、「有機材料実験用真空ライン」、「シュリンクラインの作製」などを設計・製作した。

広報活動

科学技術週間では実演を主に理化学硝子機器の加工技術及び工作設備などを、広く一般に紹介し、NIMSフォーラム等と共に、広報活動に努めた。

2009年4月15日の一般公開での硝子工作室の実演がNHK水戸にて放映された。

受賞

2007年4月1日　第1回理事長賞知的基盤功績賞　宮代 寛　「ガラス工作技術による先端研究装置の開発

3-5 設計試作セクション　試料作製室

（1）概要　試料作製室では、材料組織観察のために必要な、切断、埋め込み、研磨、光学顕微鏡観察、硬さ測定のための一連の装置を有し、平均のべ5,000名におよぶユーザーの利用に対応している。また、TEM（透過型電子顕微鏡）、EBSD（電子線後方散乱回折）用試料作製などの特殊試料作製にも対応している。

管理設備としては、各種切断機6台、埋め込み装置4台、研磨装置26台（図19）、光学顕微鏡3台、硬さ測定装置、比表面積測定装置等を管理している。

2008年度では、自動研磨機を6台増設、2009年度では、ファインカッターを2台増設、2010年度では、手動研磨機6台更新、デジタルマイクロスコープおよび光学顕微鏡導入した。ユーザーの利便性と研究の質の向上に寄与できるように努めている。2010年からは3D観察にも力を入れ始めた。



図19 6連自動研磨装置

（2）実績

過去10年平均4,900人の利用者に上る利用に対応している（図20）。2010年度、試料作製室では、延べ人数で5,150人の利用者があった。2008年度以降エクセルベースのマシンタイムシステム導入に伴い、試料作製機の特定の情報を正確に把握できるようになったことで、利用者の総数やどの装置の利用頻度が高いかなどが明らかとなっている。

図21に、2007－2010年度の主要装置の試料作製室利用者の分布を示すが、手動研磨機、自動研磨機、切断機、埋め込み機に関して、

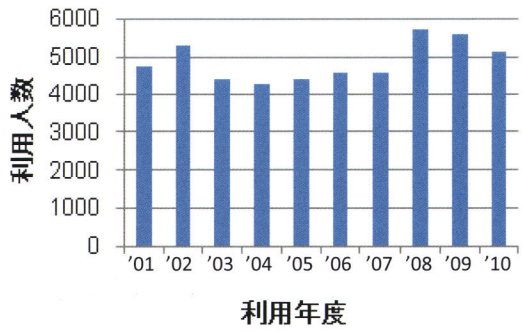
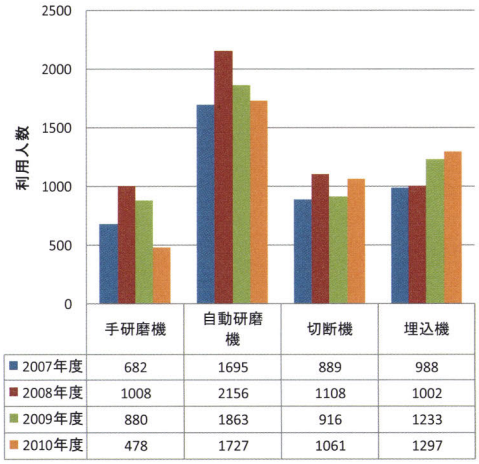


図20 試料作製室総利用者数推移



	手研磨機	自動研磨機	切断機	埋込機
2007年度	682	1695	889	988
2008年度	1008	2156	1108	1002
2009年度	880	1863	916	1233
2010年度	478	1727	1061	1297

図21 主要装置利用者数推移

のべ800名以上のユーザーに利用されていることが分かる。その中でも、自動研磨機（図19）は、のべユーザー数が1,600名を超え、極めてニーズが大きいことが分かる。各装置とも、使用者は年々増加傾向になる。手動研磨機は、2010年度に更新の工事を行ったため、その期間利用できなかったために、ユーザー数は減少している。

利用者が増加している理由の一つとして、短期滞在者（インターンシップ、外来研究員、研修生）の増加が挙げられる。問題点としては安全対策であるが、試料作製室としては、適時、技術教育と安全教育を行って対応している。さらには、設備改善も行っている。

作業の完全依頼件数は年間100件以上を実施している。広報室から依頼される年二回の高校生サイエンスキャンプの対応、月一回のICYSラボツアーの協力など、アウトリーチにも努めている。

4．今後の進め方

世界最高の材料創製・加工に関する研究基盤の整備と技術支援、外部共用化を行う。高エネルギー加工（溶接、溶射）にも力を入れてゆく。NIMSの研究の高度化を支援するとともに、日本の材料基盤技術のハブを目指す。

一方、高度な技術を維持発展させるためには、（1）定期的かつ計画的なエンジニア職員の採用と教育、（2）装置の定期的な保守と更新、新規高度設備の導入、（3）研究者と一体となっての研究・技術開発が必要である。学問的バックグラウンドを有し、かつ、実機操業に基づく確実な技術、経験と知恵を有する高い意識を持ったエンジニアを保持、育成してゆく。

材料信頼性萌芽ラボの５年

―次世代の材料信頼性研究の芽を育てる―

材料信頼性萌芽ラボ長　原田 幸明

１．目的

「材料は使われてこそ意味をもつ」と言われるが、そのためには「どのような使われ方が許容できるのか」「いつまで安心して使えるのか」を的確に把握できていなければ「使う」ことはできない。材料の信頼性は材料にとって必須の課題である。この材料の信頼性を把握し、それを向上させていくには、材料の本性を理解した材料科学に基づく基礎的で基板的な取り組みが重要になる。材料信頼性萌芽ラボは、そのような材料の基礎を理解し、その性能向上のための知見を積み重ねていくとともに、次世代の材料信頼性向上のためのプロジェクト的研究を準備していく場を形成した。

２．活動概要

一人一人の独創性を活かす視点から、個人、チームの発案を重視して取り組んだ。研究は以下のとおりである。

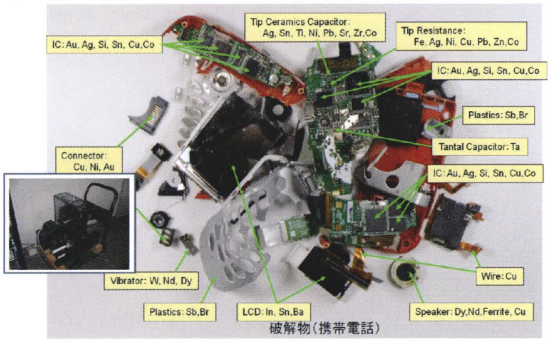
【塑性加工プロセス】民間との共同研究で超鉄鋼部品を完成。**【制震材料】**酸素固溶原子とβチタン合金の固溶元素間の相互作用の中性子散乱による解明。**【高マルテン鋼】**NEDO 資金最終年度の目標（耐力 100MPa）の達成。**【高性能銅合金】**100 テスラ級パルス磁場用導体の開発**【磁場中変態】**各種鉄系形状記憶合金の磁歪測定と大磁歪発生合金の開発。**【3D4D 組織解析】**4D-EBSD 法の確立と鉄鋼組織変化への適用。**【hybrid ナノ構造物性】**ナノ結晶合成と外部研究機関との連携。**【一次元ナノ材料】**高強度・高電導性 CNT の作製方法の確立と希土類ホウ化物単結晶ナノワイヤエミッタの高分解能電界放射型陰極の応用。**【高輝度電子線源】**被覆装置の完成と微小領域への Cs3Sb の被覆実験。**【非破壊評価】**疲労・高温クリープ等での材質劣化の非破壊診断基盤。**【腐食解析】**SCC 機構の解明と環境対応型新規めっき鋼板の開発。**【informatics】**数式に関する知識の体系化とデータベース化。**【強磁場中励起】**簡単な分子の高励起電子状態に対する外部磁場の影響の数値計算。**【金属化学】**ナノマテリアル・エレクトロスピニング繊維などの化学的計測法の開発。

３．研究成果

3-1 都市鉱山開発のための基礎技術

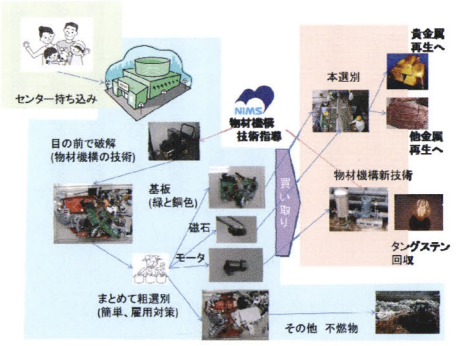
我が国にある既利用資源をリサイクルで生かしていく都市鉱山開発は天然資源に乏しい我が国にとって重要である。しかし、これまで、破砕や分離という基本操作に材料学的な視点からのアプローチは少なかった。基盤グループでは、構造物の材料的弱さを利用して容易に破解する「破解機」を開発し[1]、「都市鉱石」[2]の概念を明確にした。

また化学的性質を活用した部品分離技術として携帯電話振動機部品から容易にタングステンを取り出す技術を開発[3]した。これらは、つくば市と協定を結び、市の小型家電リサイクルの取り組みに協力している。



破解物（携帯電話）





3-2 革新的な非破壊評価技術の創出

非破壊評価グループは、材料開発及び材料信頼性評価に関する研究領域において革新的な計測・評価手法の開発による材質評価・材料劣化検出及び、ロケットなどの極限環境下における構造材料の欠陥検出・余寿命評価を目的に研究を行ってきた。

材質評価・材料劣化検出の分野では、NIMS内の材料データーシートや他の分野との連携により専門領域の強みを生かした分野融合研究を進めた。

極限環境下における構造材料の欠陥検出・余寿命評価では、宇宙研究開発機構（JAXA）や産業技術総合研究所（AIST）と、「非破壊信頼性評価に関する NIMS-AIST-JAXA 三機関連携」を締結し、固体ロケット及び液体ロケットの実機を対象とした共同研究をすすめてきた。

1) 非破壊計測・評価技術開発

高温や極低温環境における非接触弾性波計測手法として、レーザ超音波法（LUT）、レーザアコースティックエミッション法（LAE）や、超伝導量子干渉素子（SQUID）や異方性磁気素子（AMR）を用いた高感度磁気センサーによる高感度渦電流探傷法(ECT)を開発している。高温クリープ、超音波疲労、腐食・SCC 等を開発した非破壊による材料劣化・損傷評価、余寿命評価法において分野融合型の技術開発を進めた。

2) 革新的計測技術開発

テラヘルツ波帯域の高効率のアパチャーアレイによるバンドパスフィルターを開発し、セラミックスコーティング等の界面欠陥評価法を開発した。

3) 波動伝播シミュレーション

NIMS で開発した 2 段階差分法により超音波伝播特性評価や、FDTD 法を用いて THz 帯域の波動伝搬特性評価やアパチャーやアンテナを開発した。

3-3 加工プロセスによる形質制御の構築

構造用金属材料の結晶粒微細化は、希少な合金元素を使用することなく、加工プロセスによる組織制御によって特性を向上できる効果的な方法の一つである。本研究では、計算科学と実験科学を結合した本研究手法により、ひずみ（量と成分）と組織の定量的な関係を構築した。そして、その普遍的結果を用いて、数値シミュレーションによる仮想実験によって大型棒鋼の試作を試み、実機圧延機で実証した。主要な研究トピックスを以下に示す。

(1) 純アルミニウム（99.99%Al）を対象に、強加工と焼鈍を工夫することで結晶粒径の異なるサンプル（粒径~6, 30, 100 μm、ビッカース硬さ HV=31,25,25）を準備し、円柱圧縮試験（0.01/s、室温）を実施した。圧縮加工で導入された相当ひずみε_{eq} は有限要素解析で予測し、圧縮後の samples について、HV 測定と組織観察（EBSD、TEM）を行った。その結果、ε_{eq} における硬さ HV の変化は、d_0 に強く依存した。d_0 が小さいほど、最大 HV および HV 一定を示すε_{eq} の値は小さくなり、d_0 が微細粒組織創成に重要なパラメータであることを明らかにした。また、この硬度変化の d_0 依存性は、微細組織の形成過程の違いによって引き起こされたことを EBSD による組織観察結果から明らかにした。なお、全ての samples に共通して、ε_{eq} の増加と共に結晶粒は扁平となるが、1μm 以下にはならず、軟化が進むにつれ結晶方位の変化が観察された。また、有限要素解析で算出されたε_{eq} から試験断面上における硬度分布を予測したところ、実験後に測定された硬度分布と良く一致した [4]。

(2) 低炭素鋼を対象に、温間域での 1 パス平面ひずみ圧縮試験によって、ひずみと組織の関係を明らかにした。また、組織微細化へのせん断ひずみの影響についての検討も行った。その結果、せん断変形が付与された site の組織は、様々なすべり系が活動し、結果的に大傾角化の割合が高くなり、微細組織形成に有効であることが分かった [5]。

(3) 低炭素鋼を対象に、個別の加工プロセスに依存しない共通の物理量、物理現象に基づいた微細粒組織形成のプロセスパラメータマップを明らかにした。そのパラメータマップに基づき、既存のスクエア孔型を有する溝ロール圧延での微細粒棒鋼創成の問題点を数値シミュレーションによって指摘し、これを改良した新しいフォーバル孔型を有した圧延パスを提案した。結果的に、少ないパスで大きなひずみを材料に導入でき、効率的に微細粒棒鋼を創成できることを実証した [6]。

3-4 次世代ナノ構造冷陰極 LaB_6 電子源の開発

電子顕微鏡の分解能を向上させるには、明るく、細く絞れた電子線を放射する電子源の開発が必要である。電子源の性能は、電子源に用いる材料と、電子放射方式に依存する。電子源材料としては、電子を比較的低電圧で放射する六ホウ化ランタンが、また、電子の放射方式は、電界のみで電子を放射させる電界放射方式が最適である。しかし、六ホウ化ランタンは高硬度のため、ナノレベルの加工が困難で、電界のみで電子を容易に放射させることが可能な先鋭な電子源は開発されてこなかった。そのため、加熱して熱電子を放射させる方式のみが使用されてきた。

我々は、高温でのガス反応により、径 20～200nm、長さ数十μm の六ホウ化ランタンの細い単結晶ファイバを基板の触媒微粒子上に合成・成長させることに世界で初めて成功した。一様なナノレベルの径のファイバが長く伸びて層状に成長している。この単結晶ファイバを一本ピックアップし、電子源の耐熱金属支持針に配置し、ファイバ上にカーボンを蒸着して固定した。六ホウ化ランタンナノワイヤ電子源は、加熱しなくても、電圧負荷だけで、明るく、細く絞れた電子線を放射する。電界イオン顕微鏡内でこの電子源に 3 kV の電圧を負荷し、その表面の汚れを電界蒸発させ、表面が清浄化され、明瞭な原子像が電界イオン顕微鏡により得られた。また、電界蒸発により電子源先端が先鋭化され、吸着原子、表面の汚れ、不必要な電界放射が起こる高電界となるコーナー部分が除かれる。電界蒸発の清浄化は望ましい結晶面からの高輝度な電子線を放射するだけでなく、使用中の劣化が極めて少ない清浄化方法であることが示された。

我々は開発した六ホウ化ランタン単結晶ファイバ電界放射電子源の電子源特性を詳細に調べているが、その特性は、現在、最も高性能であるタングステンの電界放射電子源や六ホウ化ランタンの熱電子放射電子源に比べ、桁違いに高性能である。例えば、透過型電子顕微鏡の電子銃として使われれば、電子顕微鏡の分解能を飛躍的に向上させ、世界一の分解能とすることができる。電子顕微鏡や電子線描画装置などの電子線ビームを用いる計測機器に組み込み、その性能を向上させることができるように、実用化を目指した研究開発を進めている。

3-5 ステンレス鋼の塩化物 SCC 機構の解明

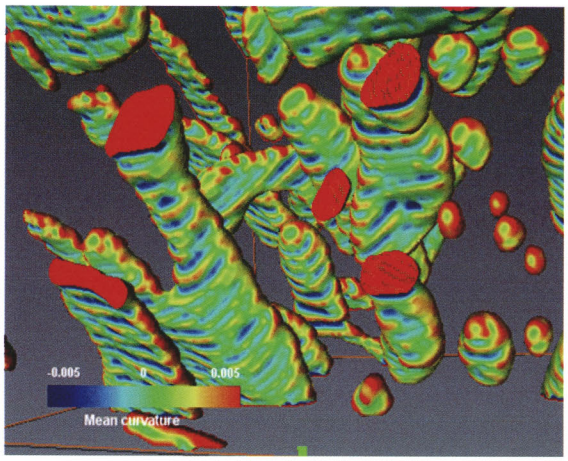
オーステナイトステンレス鋼の応力腐食割れ（SCC）は 50 年以上前から非常に多くの研究が行われてきたが、その割れ機構に関してはほとんど知られてないのが現状であった。SCC の研究中に偶然水素の挙動が表面電位計測によりその場観察できることを発見し、電位分布を精度良く観察するため、走査プローブ顕微鏡で表面観察できる新しい SCC 試験法を開発した（特許取得）。その試験法を用いて開発した世界で 1 台のスーパーケルビンフォース顕微鏡（SKFM）を主体に各種測定手法を組み合わせて研究を行った。活性なき裂のその場観察からそのメカニズムを把握することを目的として、(1) SKFM 観察と銀デコレーション後の EDX 分析の組み合わせによる表面電位が卑な領域における水素の存在の証明、(2) ケルビンフォース顕微鏡（KFM）観察における表面電位が卑な場所にある物質の磁気力顕微鏡（MFM）による同定、(3) き裂が大気中で観察した後、試験環境に戻すと再び成長することを利用して、水素化合物の移動とき裂の成長の関係を調べた。その結果、多量の水素がき裂先端近傍の表面電位が卑な領域に存在すること、表面電位が卑な領域には磁性を有する水素化合物が存在すること、水素の移動により水素化合物が元のオーステナイト相に戻る過程でき裂が形成されることを初めて証明した。この一連の研究成果により腐食防食協会の材料と環境 2011 で岡本剛記念講演者賞を授与されることが内定した。

3-6 階層的 3D4D 解析による材料信頼性の向上

各階層における三次元（3D）組織評価および高時分割測定（合わせて 4D）の重要性に着目し、”Scale-bridging 3D4D characterization ”といった研究分野を推進し、材料の更なる信頼性向上のための新しい材料組織学の妥当性を検証した。おもな成果を以下に挙げる。これらの成果は複数の論文誌に掲載され、報道発表した。

(1) 定量 3D 計量形態学への挑戦

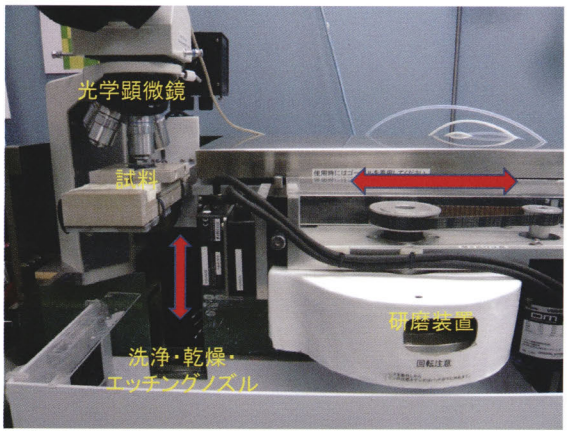
3D 像を観察するにとどまらず、その定量化が材料組織や特使絵の発現機構解明に必須であると考え、3D の metric 特性値や、topology 特性値を微分幾何学、位相幾何学を取り入れて定量評価する手法を構築した。従来評価されてきた体積率や、粒径などの加えて、連結性や、入



りくみ度といったより複雑な組織形態をオイラー評数、種数、ガウス曲率、平均曲率を使って定量評価する道を開いた。これによって、鉄鋼材料におけるパーライトや、二相組織鋼（フェライト・マルテンサイト）といった複雑な組織形態を従来以上に定量評価することに成功した。

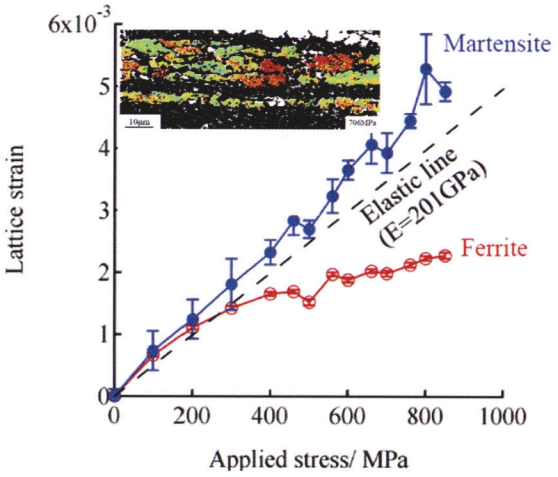
(2) 全自動逐次研磨 3D 顕微鏡の開発

効率的に 3D 組織像を得るためには、セクショニング像の自動取得が求められていた。そこで、湿式懸案装置と光学顕微鏡装置を融合させたまったく新しい全自動 3D 顕微鏡を開発した。所定量の研磨、洗浄、エッチング、研磨料測定、観察のルーチンを全自動で行うことができる。100 セクションの逐次研磨像を取得するのに、手動では数カ月かかっていた工程を 1 日程度で完了することができるようになった。



(3) 弾性ひずみマッピング手法の構築

弾性ひずみマッピング手法と負荷中 EBSD 測定ステージの開発を融合させ、多結晶材料における弾性ひずみの局所分布を評価することに成功した。



4．今後の研究動向

材料信頼性研究として、「非破壊評価」「インフォマティクス」および「腐食解析」は材料信頼性評価 U として展開し、「塑性加工プロセス」「高マルテン鋼」、「磁場中変態」および「金属化学」は元素戦略材料研究を進めている。また、「ハイブリッドナノ構造物性」と「一次元ナノ材料」は先端材料プロセス U へ、「3D4D 組織解析」は量子ビーム U へと展開している。

参考文献

1) 特許願 2009-272126:廃棄物分解方法とそれにて得られた廃棄物粉砕物
2) 特許願 2008-293284:電子機器粉砕物
3) 特願 2010-174945 結合部材の分離法
4) T. Inoue, Z. Horita, H. Somekawa, K. Ogawa: Effect of initial grain sizes on hardness variation and strain distribution of pure aluminum severely deformed by compression tests, ACTA MATERIALIA, **56** (2008) 6291-6303.
5) J.-H. Kang, T. Inoue and S. Torizuka: Effect of Shear Strain on the Microstructural Evolution of a Low Carbon Steel during Warm Deformation, Materials Transactions, **51** (2010) 27-35.
6) T. Inoue: Optimum Pass Design of Bar Rolling for Producing Bulk Ultrafine-grained Steel by Numerical Simulation, MATERIALS SCIENCE FORUM, **654-656** (2010) 1561-1564.

共用基盤部門

共用基盤部門の５年

―世界最高水準の大型施設，先端設備の機構内・外部への共用と基盤技術開発―

共用基盤部門長　田沼 繁夫

１．はじめに

我が国の物質・材料科学技術水準の向上を目指す中核的機関として、高度な材料計測・創製技術によるブレイクスルーの創出を目的とした世界最高水準の大型施設及び先端設備の外部への共用と基盤技術開発を行っている。

このため、超高圧電子顕微鏡、強磁場マグネット、SPring-8 内の専用ビームライン、分析支援設備等の高度な施設及び設備の開発・整備を行い、広く内外の研究者への利用機会を提供している。さらに、物質・材料研究における主導的役割を発揮するため、各種材料データベースを整備し、最適な材料選択等のために必要とする材料情報を発信し、知的基盤の充実・整備を行っている。

また、超高圧電子顕微鏡と強磁場マグネット、NIMS 専用ビームラインの３つのステーションは、ナノテクノロジー融合センターとともに NIMS ナノテクノロジー拠点の中核を形成し、文部科学省の先端研究施設共用イノベーション創出事業ナノテクノロジーネットワークにおいて、重要な役割を果たしている。

２．共用基盤部門の組織構成と活動の概要

共用基盤部門は 5 つのステーションからなり，国内外の利用者に対して下記のような活動を行った。

国内外の利用者に対する施設利用機会の提供

1) 超高圧電子顕微鏡
2) 強磁場マグネット
3) SPring-8 施設内の専用ビームライン
4) 表面分析、化学分析支援

材料研究ガイドライン確立に向けた基礎データの構築

5) 各種材料データベースの計画的整備
6) 標準化（VAMAS, ISO 等）の推進

2-1 超高圧電顕共用ステーション

本ステーション（HVEMS）は、「ナノテクノロジーと21世紀のための電子顕微鏡」を目指し、装置規模が大きいために、一般の研究機関では導入が難しい各種の透過型電子顕微鏡の技術開発と共同利用を目的として設立された。技術開発では、三次元観察のためのトモグラフィー観察手法の開発、球面収差補正による空間分解能の向上、分光的計測手法の高度化、通信回線を利用した遠隔操作システムの開発等を行っている。

2-2 強磁場共用ステーション

強磁場共用ステーションには、世界で２番目に高い定常強磁場を発生できるハイブリッドマグネットを始め、各種評価専用の世界最高級マグネットが設置されている。マグネットは NIMS 設置法の趣旨に鑑み研究開発者への共用に供されており、共同研究を行っている外部機関数は 50 を超えている。定常強磁場の特長を生かして、超伝導、半導体、磁性体、有機物などの材料評価と物性研究並びに固体 NMR 分光による多彩な物質の微視的構造解析が行われている。

2-3 共用ビームステーション

大型放射光施設 SPring-8 内の NIMS 専用ビームライン BL15XU（広エネルギー帯域先端材料解析ビームライン/WEBRAM）は、文字通り極めて広いエネルギー範囲にわたり高輝度単色 X 線が得られ、結晶構造解析および電子構造解析を一本のビームラインで実行可能にしている。本ビームラインは多面的な手法を組み合わせた実用ナノ材料の総合的な解析に適していると言える。

2-4 データベースステーション

データベースステーションは、物質・材料に関する世界最大級のデータベースをインターネットによって発信している。NIMS 物質・材料ナビゲーターとして、ユーザーのニーズをとらえたデータベースの設計・開発と情報発信等、様々なサービスを提供し、新材料の開発、材料の最適な使用、最適な材料の選択に役立つソリューション獲得を支援することを目標としている。

2-5 分析支援ステーション

分析支援ステーションでは、新物質に対応できる分析手法の開発を通じて、より信頼性の高い分析情報を、NIMSにおけるすべての研究者に提供している。さらに、ここで得られた成果を基に、データの信頼性および再現性に関する分析方法の国際標準化に向けた取り組みを積極的に進めている。

3．共用基盤部門の主な成果

(1) 金属性カーボンナノチューブの強磁場分光測定 [1)]

NIMS 強磁場共用ステーションの大型磁石を使い、米国 Rice 大学のグループにより高分離精製された種々のカーボンナノチューブの強磁場直線偏光吸収測定を行うことで、これまで明らかになっていなかった金属性カーボンナノチューブの大きな磁気異方性の定量的評価に初めて成功した。今回、ハイブリッド磁石（超伝導磁石と電磁石との複合巨大磁石）の狭い磁場発生空間でも使用可能な直線偏光吸収測定システムの開発を行い、最大 35 テスラの強磁場を印加することで、カーボンナノチューブを水溶液中で自立配向させ、数種類のナノチューブの偏光吸収測定を系統的に行った。その結果、35 テスラという非常に強い磁場下で、磁場に平行方向と垂直方向の偏光による測定で大きな吸収の違いが現れることが分かった。これは磁場中でのナノチューブの配向度に関係しており、ナノチューブの軸方向と径方向の帯磁率の差異によるためである。2 つの異なる偏光方向のデータの差から直線偏光二色性が計算され、個々のチューブの配向度にかなり差があること、金属性と半導体性のカーボンナノチューブで帯磁率の異方性に 2 倍から 4 倍の違いがあることが初めて明らかになった。（今中康貴、高増正、河野淳一郎）

(2) TEM による応力歪みとナノ溝の微細構造観察 [2)]

Micro-indentation により、アモルファス SiO_2(a-SiO_2)基板表面にマイクロサイズの応力場パターンを製作し、そこへ 60 keV 金属 Cu^+ イオンを注入し、イオン照射効果と応力場の相互作用を利用し、Indentation 痕近傍にナノサイズの溝のパターンを形成・制御した。TEM により、Indentation 領域の応力歪みとナノ溝の微細構造、析出した Cu ナノ粒子の分布状態などを明らかにした。

(3) 角度分解光電子分光法による価電子帯のバンド分散の測定

この手法は、従来真空紫外－軟 X 線領域の比較的低いX線エネルギー領域で行われてきたが、一方で高エネルギー励起が望まれている。それは試料表面の汚染や、表面状態の影響なくバルクのバンド分散をみるためである。そこで W と GaAs について 30K の低温でバンド分散測定を行った。この実験によって得られたバンド分散と終状態を自由電子的に取り扱った理論計算、および第一原理計算を使った 1 段階モデルによる光電子放出理論によって求めたバンド分散とを比較し、良い一致が得られている。

BL15XU は X 線エネルギーを 2.2keV まで低くできるため、物質に合わせて励起 X 線エネルギーを選択でき、バルク敏感バンドマッピングには非常に適した世界的に見ても比類のないものであることが実証された。

(4) 材料データベースの充実

「使われてこそデータベース」から「ユーザフレンドリーなデータベース」へ成長させ、多くのユーザに支持された。登録ユーザは 141 ヶ国、16,730 機関から国内外で 54,500 人以上となった。

(5) 試料傾斜ホルダーを用いた超低角度イオンスッパタリングによる超高深さ分解能 オージェ分析法の開発

イオンの入射角を超低度にすることを可能にする傾斜ホルダー回転法を開発し、Si/Ge 多層膜において、単原子層である Ge 層をイオンスパッタリングを併用したオージェ電子分光法で観測することを可能にした。

4．おわりに

当部門は世界最高水準の大型施設や先端設備を開発・維持し，機構内外の研究者と共用することにより材料研究開発を促進し、さらに基礎から応用に至るデータベースや基盤技術を構築することにより我が国の知的基盤を支えてきた。各ステーションにおける技術開発とその応用に関する詳細は後に続くそれぞれのステーション報告を参照されたい。

参考文献

1) T. A. Searles, Y. Imanaka, T. Takamasu, H. Ajiki, J. A. Fagan, E. K. Hobbie and J. Kono : Phys. Rev. Lett. **105** (2010) 017403.
2) J. Pan et al.: Nanotechnology **19** (2008) 375306.

超高圧電顕共用ステーションの５年

―最先端の電子顕微鏡によりナノ構造解析を支援―

前ステーション長　松井 良夫、ステーション長　田沼 繁夫

１．ステーションの目的

超高圧電顕共用ステーションは２台の超高圧電子顕微鏡（桜地区のイオン照射型超高圧電顕と並木地区の超高分解能電顕）を中心として、これに最新鋭の分析電子顕微鏡、走査透過型電子顕微鏡、ローレンツ電子顕微鏡などの先端電子顕微鏡、更にイオン研磨装置、収束イオンビーム加工装置、電解研磨装置などの試料研磨装置、イメージングプレート読取装置や電顕画像シミュレーションシステムなどの総合的な解析体制により、機構内のニーズに対応することを目的とした。本ステーションの構成メンバーは、更に文部科学省ナノテクノロジーネットワーク事業にも積極的に参画して、外部研究者のニーズに対応する共同研究にも精力的に対応することを目的とした。

２．活動概要

超高圧電顕共用ステーションは、イオン注入型超高圧電顕（桜地区）と、超高分解能超高圧電顕（並木地区）の２台の特徴的な超高圧電顕に加え、EDX や EELS などの多様な分析機能を装備した「分析電子顕微鏡」、ナノサイズに絞った電子ビームを試料上で走査する「走査透過型電子顕微鏡（STEM）」、レーザー顕微鏡と同様の原理で三次元断層構造を観察するための「共焦点型 STEM」、磁性体の磁区構造を可視化するためのローレンツ型電子顕微鏡などの多様な電子顕微鏡群を有している。また高分解能、高精度のデータを取得するために不可欠な「試料研磨」のための一連の装置（イオンミリング、集束イオンビーム加工装置（FIB）、電解研磨装置、高精度機械研磨装置、高精度ダイヤモンドカッターなどの周辺機器類も豊富に備えている。これらの機器は、NIMS 第一期、あるいは更に旧金材技研や無機材研時代に獲得したプロジェクト（例えば超伝導マルチコアプロジェクト）にて長い期間をかけて整備してきたものである。こうした背景のもとで、超高圧電顕共用ステーションでは、これらの電子顕微鏡や周辺機器を機構内部の物質・材料研究の進展に寄与させるべく、共同研究体制と、共同研究提案、審査のための WEB 申請システム（ナノネットと共通）を構築して、ユーザーによる課題の申請、審査担当者（通常３名）による公平な審査、テーマ採択後の担当研究者、担当技術員の指名、支援状況の把握、支援成果の取りまとめ、といった一連の作業を行った。ただ予算の制約から、本ステーションの構成員はステーション長も含めて全員が他のセンターからの併任であったため、エフォートの制約もあり、必ずしも多くのテーマ数をこなすことができなかったことは今後の課題といえる。

３．研究成果

3-1 超高圧電子顕微鏡における三次元トモグラフィーシステムの開発と応用

本ステーションでは主に既存の装置を材料研究に活用することを念頭に置いたが、装置開発としては、桜地区において、三次元観察のためのトモグラフィー[1]や共焦点 STEM[2]の開発研究を実行した。

透過電子顕微鏡（TEM, STEM）を用いた電子線トモグラフィーは材料の三次元（3D）組織・構造を高分解度観察することが可能なため、注目されている。多くの場合に、TEM 或いは STEM のゴニオメーターの回転機構を利用して試料を回転させる。殆どの場合ポールピースの上下幅の制限を受けるため、試料の回転角度は+/- 60 度或いは+/- 70 度程度までしかできず、3D 情報の欠落は不可避である。

当グループは加速電圧 1000kV の超高圧 TEM 用、+/-90 度以上回転できるトモグラフィー観察試料ホルダーを開発した[3]。回転はホルダー内部で実現し、TEM のポールピースの開きに依存せず、±180 度回転できる。また Missing wedge がないなど下記の特徴を有する。

1. 試料回転の最小ステップ：0.36 度、+/- 0.1 度の精度。
2. 静的分解能は通常のホルダーと遜色しない。
3. 構造の特徴から、JEM-200CX, 2000FX などの汎用 TEM へも応用できる。

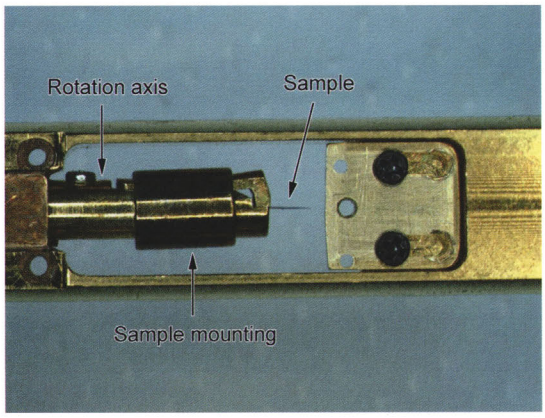


図1 超高圧電子顕微鏡用に開発された3次元トモグラフィーホルダーの外観写真

さらに当ステーションでは、一般汎用型の加速電圧200kVのJEM-2100F透過電顕用トモグラフィー試料ホルダーを試作したので、その概要及び材料観察への適用を紹介する（図2）。試料回転機構はホルダー内にあるため、電顕のポールピースの制限を受けず、+/-90 度以上回転できる。また、試料回転軸を補正するピエゾも備え、約+/-30μm までの軸ズレが補正できる。JEOL製その他の200 kV及び300 kV透過電顕、FIB 試料作製装置の一部にも直接利用できる。時効Al-Cu合金中のG.P. zone等試料の観察を行った。

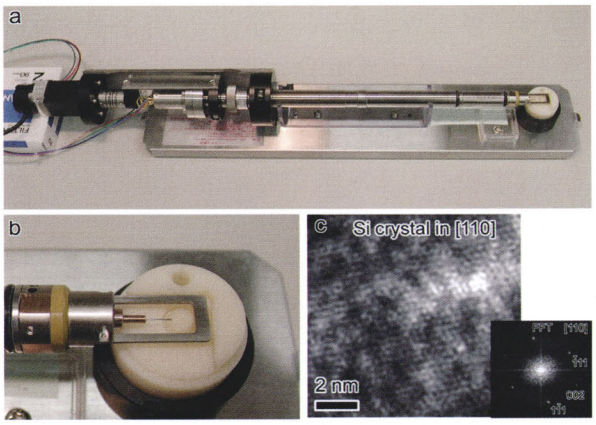


図2 200kV電顕用に開発したトモグラフィーホルダー、及び取得データの一例

3-2 高分解能 STEM によるサイアロン中の希土類元素の直接観察

本研究は、ナノ計測センター（先端電子顕微鏡グループ）で開発された、高分解能走査透過型電子顕微鏡（STEM）を、ナノセラミックスセンターの研究支援に適用した成果である。

走査透過電子顕微鏡（Scanning Transmission Electron Microscopy; STEM）による環状暗視野（Annular Dark-Field; ADF）像観察は、元素識別能が高いことや、構造の直視性に優れているなどの特長から、近年広く用いられている。取り込み角度の内角を大きくしたADF像は、装置関数と物体関数とのコンボリューションで近似できるIncoherent imagingで有ると報告され（Pennycook et al., 1991）、この近似は今日まで広く受け入れられている。ADF像観察においてこのincoherent imaging近似が成り立つことを前提とすれば、コンボリューションモデルで得られる実験結果をデコンボリューションする画像処理により、空間分解能や元素識別能をさらに向上できることが期待される。先端電子顕微鏡グループではADF像と同様にコンボリューションモデルで記述される電子エネルギー損失分光法に関して長年研究開発を進めてきた。それらの要素技術は、ADF像観察においても有効である。図3に装置の外観写真を示すが、振動防止機構の導入等による高分解能化を実現した。



図3 観察に用いられた高分解能STEM (Hitachi HD-2300)

我々はADF imagingによる結晶構造解析を目標として、Euをドープしたβ-SiAlONに適用を進めた。高いSNの画像を取得することにより、原子位置の10 ppmオーダーでの計測や、原子番号のわずかな違いを識別できる。STEMでは明視野（BF）像とADF像を同時に計測で

きることから、より定量的な結晶構造解析が可能である。特に図 7、8 に示したように従来の低 SN 比観察では検出できなかった、β-SiAlON 中の単原子 Eu ドーパントを同定した[4]。このように、STEM による現死蔵観察は、原子番号（Z）に依存したコントラストが得られること、また TEM の高分解能観察に比べると、動力学電子回折効果に伴う、画像への悪影響が大幅に低減するなどの利点があるため、今後はその重要性がますます高まることが予想されている。

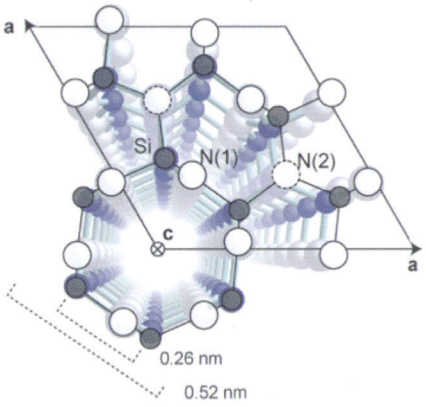


図4 サイアロン構造の模式図

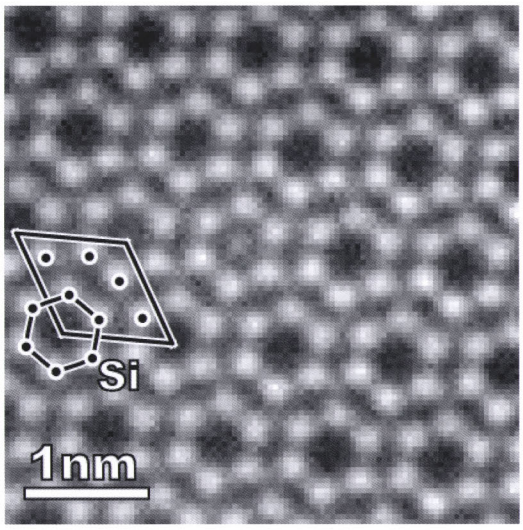


図5 STEMによる、サイアロン中の希土類元素の観察例

3-3 極低温ローレンツ電顕による磁区構造のナノレベル可視化

ローレンツ電子顕微鏡は、最近ではナノネットによる外部支援で、$Fe_{0.5}Co_{0.5}Si$ や FeGe に誘起される渦巻状のスピン配列（Skyrmion, スキルミオン）の観察結果が 2010 年の Nature 誌に掲載される[5]などの成果を挙げている。

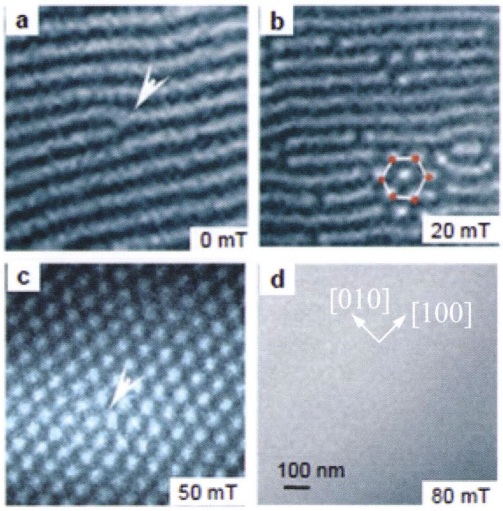


図6 Skyrmionのローレンツ電顕像

本稿では NIMS-ICYS への支援成果の一例として、ホールドープしたマンガン酸化物で観測される超巨大磁気抵抗効果はキュリー点（T_C）近傍における電子相の競合に関わる応用事例を紹介する[6]。ここで取り上げる $La_{0.69}Ca_{0.31}MnO_3$ においては、T_C（205 K）近傍に異方的な磁気抵抗が現れることが報告されていた。そこで本研究では、この異方的な磁気抵抗の起因を明らかにするため、透過型ローレンツ電子顕微鏡を用いて、$La_{0.69}Ca_{0.31}MnO_3$ の磁区構造、結晶構造およびこれらの磁場依存性を調べた。

300kV ローレンツ電子顕微鏡（HF-3000L）による観察（図 7）の結果 *ab* 面では、典型的な 180° 磁区構造（図(a)）が、*bc* 面ではストライプ磁区構造（図(b)）が観察された。この結果は容易磁化方向の異方性を示唆しており、*c* 軸が磁化困難軸であることが分かった。一方、T_C 近傍の 200 K では *ab* 面の電子回折パターンに特徴的な散漫散乱が観察されたが、より低温 95 K では散漫散乱は観察されない。これは、T_C 近傍で短距離の電荷整列によって絶縁相が存在していることを示唆している。これらの観察結果から、T_C 近傍では電荷整列相と強磁性相が競合し合うことが明らかになった。また、観察された $La_{0.69}Ca_{0.31}MnO_3$ での磁気抵抗は異方的な結晶構造と磁気構造が関係して、生じていると考えられる。

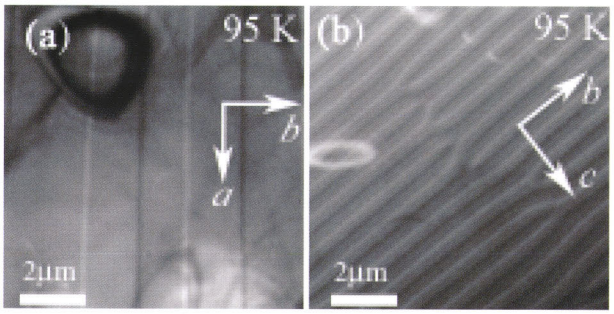


図 (a)ab 面磁区構造 (b)bc 面磁区構造.

図7 $La_{0.69}Ca_{0.31}MnO_3$の磁区構造観察事例

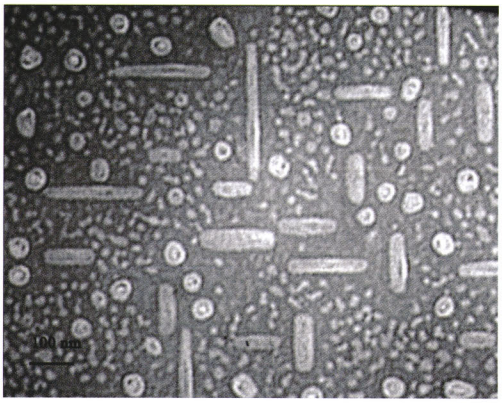


図8 HAADF観察法による、High-k材料の微細構造の観察．析出構造が明瞭にとらえられている

3-4 TEM-EDX による High-k 材料-La_2O_3/HfO_2/SiO_2/Si のナノ構造観察

透過型電子顕微鏡にエネルギー分散型X線分析装置（EDX）を搭載することにより、複雑な微細構造や微細組織を有する材料の元素分布をナノレベルで精密解析することが可能になる。

ここではその一例として、MANA ファウンドリーと半導体材料センターに対する解析支援として実行された、いわゆる High-k 材料への適用例を紹介する。CMOS に使われているゲート絶縁膜である SiO_2 では，その膜厚が薄くなるにつれて，物理的に絶縁膜としての機能を果たせなくなる。トランジスタをオンしていない状態でも，ゲート電極と Si 基板の間に電流（ゲート・リーク電流）が流れてしまい，消費電力が増加する。

これを防ぐため、SiO_2 より比誘電率が高い high-k 材料としては，HfO_2 を用いる可能性が高い。Cap-high-k (HfO_2) CMOS 半導体デバイス VFB（フラットバンド電圧）を制御するため、熱処理によって、Cap レイヤ La_2O_3 が high-k 層への拡散や、それに伴う high-k 層の結晶性の変化が VFB を制御する鍵であることが予測されている。

これを明らかにするため、高性能の EDX を搭載した 200kV 透過型電子顕微鏡（JEM-2010F）を用いて、薄膜を面上から観察した例を図 8 に示す。膜表面には円形あるいは棒状のコントラストが明瞭に観察されたことから、熱処理過程で何らかの表面析出が生じたことが示唆された。

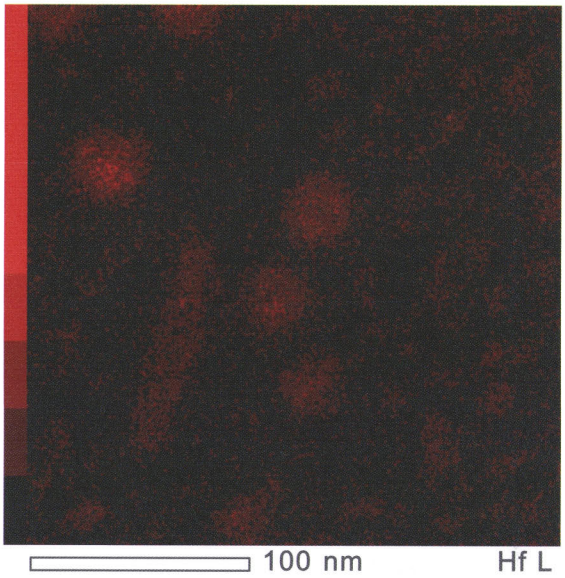


図9 EDXによる、ハフニウム（Hf）の元素マッピング像．図8の析出物がHfリッチであることが明瞭に判る

以上の電顕像と元素マッピングから、アニールすることによって、島状の HfO_2 層が形成されたことがほぼ明らかになった。また島状の HfO_2 層が形成された原因は cap-layer の La の拡散によるものと思われる。

なお、EDX に関しては、ナノ計測センターにて超伝導体を検出器とするマイクロカロリメーター（別名 TES）法の開発にも成功していることを付記する。今後はこの高エネルギー分解能 EDX による支援も本格化することが期待される。

3-5 TEM-STEM による、ワイドギャップ半導体薄膜の構造解析

本研究は次世代太陽電池センターへの解析支援として実行されたものである。ワイドギャップ半導体材料である III-V 族窒化物薄膜を Si (111) 基板上に有機金属化学堆積法で成長させた。III-V 族窒化物薄膜と Si (111) 基板との熱膨張係数佐差が大きいために通常 200nm 以上の膜厚では窒化物薄膜にクラックが生じる。この問題を解決するために Si 基板上に AlN/GaN（16nm/84nm）10 ペアのスタック層を形成した。この構造における AlN/GaN の界面および Si 基板との界面について転位や化学結合の観点から透過型電子顕微鏡で構造解析を行った。図 10 に Si 基板上 GaN 薄膜の断面 TEM の全体像を示す。基板近傍に見られる転位の多くは AlN/GaN スタックの層数が増えるにつれて AlN 層で終端される傾向にあることがわかる。

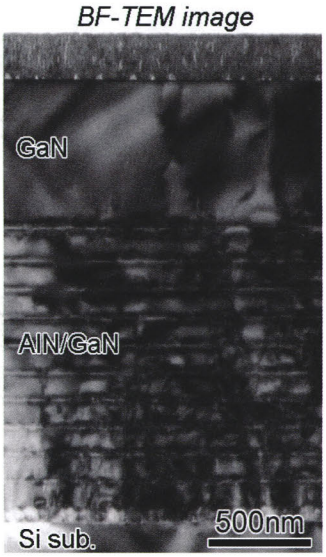


図10 AlN/GaN系薄膜の断面TEM観察

一方、Si 基板との界面付近に着目した場合、Ga にフォーカスした Z-contrast 像を図 11 に示す。基板直上の AlN 層はファセットが見られて荒れた表面となっているが、GaN 層を挿入することでその後の AlN 層表面は平坦となる。また、Si 基板表面にアモルファス層が存在していることもわかった（図 12 の inset）。この層について調べるために、inset の TEM 像で示す各ポイント(1～9)で EELS 測定を行った。図 3 に示されるように、基板領域に相当するポイント 1～3 では Si のシグナルのみ検出されているのに対して、アモルファス層に相当するポイント 4～6 では Si と N に起因するシグナルが検出された。これは NH_3 による高温窒化処理に伴ってアモルファス SiN 層が形成されたことを示唆している。この SiN 層は反応性の高い Ga や Al に対して Si 基板表面を保護する機能があるのでないかと考えている。また、AlN/GaN スタック層の層数を減らすとクラックが発生したことから、このスタック層が転位の伝搬を抑えるだけなく熱膨張係数差を緩和していると思われる[7]。

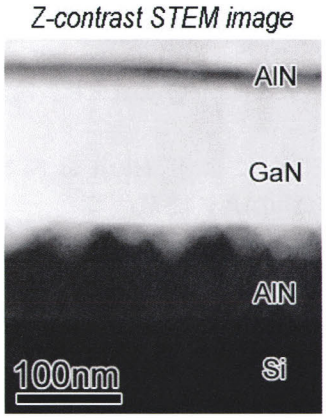


図11 界面近傍のｚコントラスト（HAADF）像の観察例

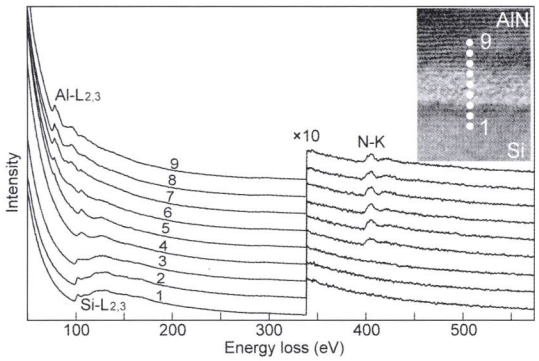


図12 界面近傍の電子エネルギー損失スペクトル（EELS）のデータ

火炎特有の発光を太陽光に影響なく検出するためには GaN ではなく AlGaN 薄膜が必要である。光電面デバイス特性と AlGaN 薄膜との品質との相関を検討するために引き続き TEM および EELS に関する実験を計画したい。

4．今後の研究動向

NIMS では 1970 年代半ばから、超高圧電子顕微鏡の高い加速電圧（短いドブロイ波長による高分解能かを進め、1990 年ついに 1 オングストロームの点分解能を達成した。超高圧電顕は酸化物超伝導体や超巨大磁気抵抗体（CMR）

をはじめとする、いわゆる強相関系酸化物の解析に多大な成果を挙げ、これを活用して 2002 年以降のナノテクノロジー総合支援プロジェクトや 2007 年からのナノテクノロジーネットワーク事業において中心的な役割を果たしてきた。しかしながら、その後急速に注目を集めるにいたった、ナノシートやナノチューブ、有機材料などの観察においては、高い加速電圧に起因する電子線損傷（ノックオン）が深刻な問題として浮上し、それまでの高加速化による高分解能の追求から、低加速電圧での高分解能化を目指す研究が精力的に展開された。

このような背景化で、ドイツ・ダルムシュタット大学の Rose 教授、Haider 博士（後に CEOS 社を設立）の「球面収差補正技術」に注目が集まったのは当然の成り行きといえよう。球面収差は一般に凸レンズと凹レンズの組み合わせでゼロに補正されるが、電子顕微鏡に使われる磁界型レンズは凸レンズのみで凹レンズは実現不可能、すなわち磁界型レンズ系では球面収差の補正は事実上不可能と一般的に考えられてきたが、実際には円形対称性にこだわらなければ凹レンズ作用を引き出すことが理論上は可能であることが知られていた。Rose と Heider はこの難問に長い年月をかけて、最新のコンピューター制御技術も駆使することにより、ついに収差補正を現実のものとして実現させたのである。この画期的な技術はフィリップスを源流とする FEI 社によりいち早く商用電顕に搭載されたこともあり、日本は NIMS も含め、この分野でやや遅れをとることになったのは事実である。しかし、2011 年、NIMS には最新の収差補正技術を搭載した 2 台の 300kV 電子顕微鏡が FEI 社と日本電子（株）により建設された。今後はこうした中低圧電子顕微鏡が支援プログラムにおいても中核的な役割を果たすと予想される。

とはいえ、超高圧電顕の短い波長は、裏返せば長いエバルト半径、言い換えればエバルト球がほとんど平面に近いことを意味する。すなわち散乱（あるいは回折）過程で、より細かな空間分解能情報を取得することが原理的に可能なのである。いくら収差補正を施してもエバルト半径を変えることはできないことは自明である。超高圧電顕の有用性は短い波長よりもむしろ、長いエバルト半径と限りなく平坦なエバルト球にあるのである。

参考文献

1) 古屋一夫、長谷川明他、「超高圧電顕用トモグラフィーホルダーの開発」、日本顕微鏡学会第 64 回学術講演会発表要旨集、(2008) p.122.
2) A. Hashimoto, M. Shimojo, K. Mitsuishi and M. Takeguchi: “Three-dimensional Imaging of Carbon Nanostructures by Scanning Confocal Electron Microscopy”, J. Appl. Phys. **106** (2009) 0861011.
3) K. Kimoto, T. Asaka, T. Nagai, M. Saito, Y. Matsui & K. Ishizuka: “Element-selective imaging of atomic columns in a crystal using STEM and EELS”, Nature **450** (2007) 702-704.
4) K. Kimoto, R.-J. Xie, Y. Matsui, K. Ishizuka, and N. Hirosaki: ”Direct observation of single dopant atom in light-emitting phosphor of *β*-SiAlON:Eu^{2+}“, Applied Physics Letters **94** No.4, (2009) 041908.
5) X. Z. Yu, Y. Onose, N. Kanazawa, J. H. Park, J. H. Han, Y. Matsui, N. Nagaosa & Y. Tokura: “Real-space observation of a two-dimensional skyrmion crystal”, Nature **465** (2010) 901-904.
6) X. Z. Yu, Run-Wei Li, T. Asaka, K. Ishizuka, K. Kimoto, and Y. Matsui: “Possible origins of the magnetoresistance gain in colossal magnetoresistive oxide $La_{0.69}Ca_{0.31}MnO_3$: Structure fluctuation and pinning effect on magnetic domain walls”, Journal of Applied Physics (in print).
7) 原徹、生田目俊秀、于秀珍、張偉珠、木本浩司、松井良夫（未発表）.
8) 「Si(111)基板上 $Al_xGa_{1-x}N$ 薄膜の硬 X 線光電子分光」 角谷正友、大橋直樹、加茂佑太郎、竹口雅樹、吉川英樹、上田茂典、小林啓介、中野貴之、福家俊郎：第 56 回応用物理学関係連合講演会 2009 年 4 月 1 日　筑波大学.

強磁場共用ステーションの５年

―新たなステージを目指したチャレンジに着手―

ステーション長　木戸 義勇

１．ステーションの目的

当該ステーションには世界では 2 番となる 40T 級の定常磁場が発生できるハイブリッドマグネットシステムを始め、このシステムの 15MW 電源で励磁する 30T 級水冷銅マグネットシステムが大型マグネットとして設置されている。このほか、21.7T の 930MHz NMR 分光計、極低温発生装置と組み合わされている 20T マグネット、並びに汎用の 18T 超伝導マグネット、12T 無冷媒マグネット等種々のマグネットが設置されている。ステーションの目的はこれら機構が保有する世界最高水準の機能を有する強磁場装置の共用を促進し、外部機関との共同研究の形態により毎年度平均で 50 程度の機関に対して共用を行うことである。

２．活動概要

個々のマグネットシステムの共用を円滑に行うために、それぞれの運用に担当者を配置し、運転、データ取得と解析などで共同研究を進めた。特に 930MHz 固体 NMR 分光計は本格化した国際ナノテクノロジーネットワーク拠点の一環で共用に供した。また、NIMS の大型マグネットシステムは運転操作が非常に煩雑で運転要員を多数必要とする問題点に加えて、非効率な超伝導マグネット用冷凍機と冷却性能の悪い冷却水システムの改造が喫緊の課題であった。マグネット冷凍機システムに対して環境省の補助金を用いて、また、冷却水システムの間接冷却型への変更と運転操作盤の改造は強磁場施設運営費で行い、大幅な電力使用料削減と省力化を達成した。これらの対応により、年平均で 60 機関以上と 80 件以上の課題に対してマグネットを供用した。しかし、平成 23 年 3 月 11 日に起きた地震により、930MHz NMR マグネット分光計は深刻な被害を受けた。また、水冷銅マグネット、冷却水システム冷凍機の一部は壊れた状態にある。そこで、大胆な改良と回復を目指して新たなチャレンジに着手した。

その他、強磁場共用ステーションのヘリウム液化機を用いて桜地区から千現と並木地区への液体ヘリウム供給体制を確立した。

３．研究成果

3-1 超 1 GHz NMR マグネット内層コイル用 Bi-2223 線材の評価

NMR マグネットは強磁場化によって感度と分解能が向上する。現在は 1GHz (23.5T) の NMR マグネットまで開発されているが、1GHz を大幅に超える NMR マグネットの開発には、酸化物超伝導線材 (HTS) の使用が不可欠と考えられている。そこで既存 920MHz (21.6T) NMR マグネットの Nb_3Sn 内層コイルを Bi-2223 線材のコイルに置き換えることで 1.03GHz (24.2T) を発生することを目標に開発を進めている。

この開発には使用する線材の強磁場での臨界電流の評価が必要である。4.2mm 幅の Bi-2223 素線の両側を 50μm のブロンズテープで補強した線材について、その液体ヘリウム中での臨界電流の磁場依存性を強磁場共用ステーションの 18T 汎用超伝導マグネットおよびハイブリッドマグネットを使用して測定した。テープ面が磁場に平行な場合の結果を図 1 に示す[1]。

本測定の結果、すべての線材が 1.03GHz NMR マグネット内層コイルとして使用可能であることが確認できた。

本開発は、科学技術振興機構の産学イノベーション事業【先端計測分析技術・機器開発】による成果である。

3-2 KOs_2O_6 の電子構造研究

βパイロクロア酸化物 KOs_2O_6 の結晶構造を見ると、K イオンは OsO_6 八面体によって作られるかごの中に閉じ込められているが、かごが大きすぎるため K イオンはかごの中で大きく振動することが出来る。そのような振動をラットリングと呼ぶ。

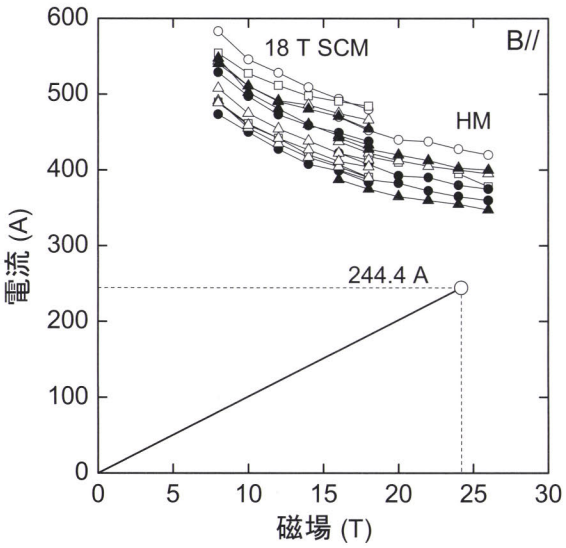


図1 Bi-2223線材の臨界電流の磁場依存性

KOs_2O_6 は T_c = 9.6K の超伝導体であるが、その超伝導機構は通常の電子格子相互作用に基づくものとは少し様子が異なり、K イオンのラットリング振動が大きな役割を果たしていると考えられている [2]。

私たちは、ハイブリッドマグネットを使用して 35.3T の強磁場まで、KOs_2O_6 の磁気トルクの測定を行い、この特殊な超伝導体の上部臨界磁場と電子状態について研究した。

まず上部臨界磁場が約 30T であることを確認した。更に、この物質の dHvA 振動を世界で初めて観測し、伝導電子の有効質量が 7.6 倍もの多体効果による質量増強を受けていることを明らかにした。これは、KOs_2O_6 より高い T_c を持つ A15 化合物、シェブレル相化合物、ホウ素炭化物超伝導体、MgB_2 などにおけるせいぜい 4 倍程度の質量増強と比べてはるかに強い質量増強効果で、ラットリング起源の超伝導の特異性の一端を捕らえていると思われる。

3-3 メソポーラスシリカの強磁場磁場配向

メソポーラスシリカ薄膜のメソチャネルの配向を制御することは重要な課題であり、特にメソチャネルが垂直方向へ配向することで、超高密度記録媒体としての展開をはじめ、触媒・高感度センサーなど種々の応用につながることが期待できる。最近、我々は強磁場中で界面活性剤のリオトロピック液晶が磁気転移することに着目し、シリカネットワークが形成されるメソ構造生成段階で強磁場（12T）を印加することにより、メソポーラスシリカ薄膜中のメソチャネルの配向制御を報告してきた [3,4]。しかしながら、本手法はブロックコポリマーのような比較的大きな分子に対しては有効であったが、CTAB のような小さい分子に対しては効果が認められなかった。一般的に、反磁性物質に対する磁場効果は、磁場強度の 2 乗に比例する。小さい分子に対しても高い磁場効果を得るために、ハイブリッドマグネットが発生する 30T 級の超強磁場を用いてメソチャネルの垂直配向を試みた [5]。

実験としては，界面活性剤・水・エタノール・シリカ源からなる前駆溶液を基板にキャストし、30T 級の超強磁場下において乾燥させ、焼成することでメソポーラスシリカ薄膜を合成した。合成時、磁場は基板に対して垂直方向に印加した。界面活性剤としては、分子の大きさの異なる CTAB・Brij56・P123 をそれぞれ用いた。比較として、ゼロ磁場と 12T 磁場を用いても同様の前駆溶液から薄膜の合成を行った。

12T 磁場中で合成した薄膜においては磁場効果が全く認められなかった CTAB と Brij56 系の場合、30T 磁場を用いたところ θ-2θXRD パターンでの（10）面の回折ピークが大幅に減少した。2D-XRD の結果からは、(10) 面のスポットからアーク状に広がった回折パターンが得られた。また、断面 TEM 観察により、基板から垂直方向に配向したメソチャネルが存在する領域もあることを確認した。以上の結果から、完全ではないもののメソチャネルを基板に対して垂直に配向させることができた。このように 30T の超強磁場を用いることで、比較的小さな界面活性剤に対しても磁場効果があらわれ、3nm 程度の比較的小さいサイズのメソチャネルを初めて垂直方向に配向させることに成功した [5]。

一方、12T でも磁場効果があらわれた比較的大きな界面活性剤である P123 系においても、30T の超強磁場中で薄膜の合成を行った。HR-SEM 観察の結果、薄膜表面には全面にメソ細孔のハニカム状の配列が確認され、12T 磁場と比較し更に高い磁場効果があらわれた。陽極酸化ポーラスアルミナなどの制限された微細な空間であっても、配向制御可能であった [6]。今後は、電気化学的手法を用いて磁性金属を埋め

込み垂直磁気記録媒体の基板材料としての応用展開を目指す[7]。

3-4 金属性カーボンナノチューブの強磁場分光

強磁場共用ステーションの大型磁石を使い、米国 Rice 大学のグループにより高分離精製された種々のカーボンナノチューブの強磁場直線偏光吸収測定を行うことで、これまで明らかになっていなかった金属性カーボンナノチューブの大きな磁気異方性の定量的評価に初めて成功した。単層カーボンナノチューブは、単層グラファイト、すなわちグラフェンを丸めて筒状にした構造を持ち、その丸め方によって金属的になったり半導体的になったりすることが、理論的にも実験的にも知られている。また磁場の印加によっても電気伝導性の制御が可能であり、磁場下での電子、磁気物性を明らかにすることは非常に重要である。

しかしながら、微小なカーボンナノチューブの物性測定においては、電極の取り付けの問題など様々な技術的制約も多いため、試料に非接触で測定可能な光学測定は 1 つの重要な手段になり得る。但し異方性が大きいカーボンナノチューブの光学測定を行うには、高配向度試料が必要であるという難点があるため、これまでのナノチューブの磁場中配向のダイナミクスの直接観測や、定量的な異方性を評価はほとんど行われていなかった。

今回、ハイブリッドマグネット（超伝導マグネットと電磁石との複合巨大磁石）の狭い磁場発生空間でも使用可能な直線偏光吸収測定システムの開発を行い、最大 35T の強磁場を印加することで、カーボンナノチューブを水溶液中で自立配向させ、数種類のナノチューブの偏光吸収測定を系統的に行った。その結果、35T という非常に強い磁場下で、磁場に平行方向と垂直方向の偏光による測定で大きな吸収の違いが現れることが分かった。これは磁場中でのナノチューブの配向度に関係しており、ナノチューブの軸方向と径方向の帯磁率の差異によるためである。2 つの異なる偏光方向のデータの差から直線偏光二色性が計算され、個々のチューブの配向度にかなり差があること、金属性と半導体性のカーボンナノチューブで帯磁率の異方性に 2 倍から 4 倍の違いがあることが初めて明らかになった[8]。

3-5 有機伝導体における磁場誘起超伝導の面垂直磁場効果

2 次元有機伝導体λ-$(BETS)_2FeCl_4$ は、BETS（ビスエチレンジチオテトラセレナフルバレン）分子が結晶の ac 面に配列しており、伝導面を形成している。この系で、磁場を伝導面（ac 面）に平行にかけると 10T で絶縁相から金属相に転移した後、約 15T から 42T の磁場範囲で超伝導を示す[9]。FeCl4 は一価の負イオンであり、BETS 分子面の間に入り込んだ構造となっている。Fe イオンは三価の負イオンで局在 3d 電子を 5 つ持ち、そのため、S=5 / 2 の大きな磁気モーメントをもつことになる。この 3d 電子の磁気モーメントが、交換相互作用を通して、BETS 分子面の伝導電子に大きな内部磁場をつくる。この内部磁場が、この系で発現する磁場誘起超伝導の原因となっている。

この磁場誘起超伝導相において、超伝導秩序変数が空間的に変調した構造を持つ超伝導、Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov (FFLO) 状態が実現している可能性が指摘されてきた。この超伝導転移を、幅広い温度―磁場領域で精密に測定し（図 2）、この系で FFLO 状態が実現しており、極めて狭い磁場方位の領域でのみ FFLO 状態が安定すること、さらに臨界磁場の特徴的な磁場方位の依存性を発見した[10]。

3-6 光ポンピング多重共鳴システムの開発

固体物質中に存在する原子核の磁気モーメント（核スピン）を、光により偏極・制御する技術を開発した。偏極した核スピン（超偏極）は先端計測・分析やスピントロニクスなど様々な分野で有用性が認められており、その実用化が期待されている。本技術はその基盤となる技術である。

図 3 に本技術の中心をなす「光ポンピング多重共鳴システム」の概要を示す。本システムでは、半導体の超偏極法である「光ポンピング」と多重磁気共鳴を同時に、あるいは連続して行うことができる。半導体の光ポンピング現象は通常数十 K 以下で生じるため、この温度域において、光を照射した状態で安定に稼働すること

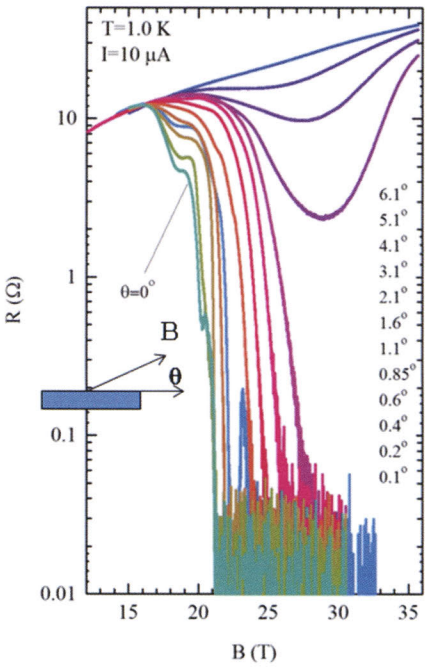


図2 層間抵抗の磁場変化．磁場を伝導層から少しずつ傾けて測定している

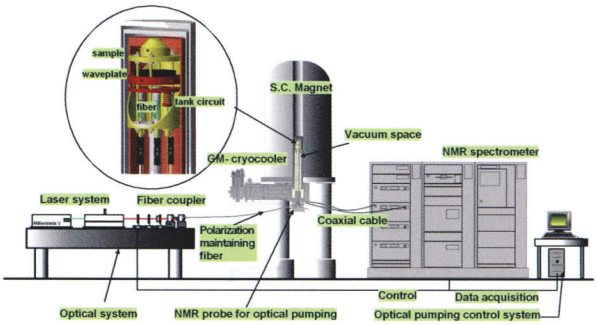


図3 光ポンピング多重共鳴システム

がシステムの必須条件である。本システムでは、試料冷却法として、この種の装置では初めて「真空中での伝導冷却」を採用した。これにより、以下のことが実現可能となった。

①高周波共鳴回路を真空中に構築することで、低温測定で問題となる冷媒ヘリウムガス中の高周波放電を完全に駆逐、安定した強い高周波パルスにより共鳴条件が大幅に向上した。

②試料のヒートアンカーへの直接接続により、光照射時の発生熱を速やかに除去、高光強度による核スピン偏極度の増強を実現した。

本システムは、低温で安定に稼働する広幅用多重核磁気共鳴システムとしても十分な性能を有しており、さらに、汎用性や拡張性についても考慮されている。

3-7 量子ドット－２次元電子結合系の量子ホール効果異常

近年、半導体自己形成量子ドットの特性を利用した量子ドットレーザーや量子メモリなどのデバイス化の試みが盛んに行われ注目されている。我々は量子ドットと２次元伝導チャネルが隣接する量子ドット－2 次元電子結合試料において量子ドットの持つ離散的な電子準位が２次元電子の輸送現象等に与える影響について強磁場施設を利用した研究を行ってきた。サイクロトロン共鳴測定の結果、量子ドットの電荷の変化に伴い２次元伝導チャネル内に局在電子が増減する一方、その影響の少ない高移動度の非局在電子が存在することを見出した。これにより、量子ドットがフローティングゲートとして２次元伝導チャネルに与える影響を評価できた。また、輸送現象測定では、低磁場領域で２次元電子に実現する量子ホール効果が明瞭に観測されるが、量子極限となる強磁場領域では量子ドットの電荷に伴い磁気抵抗値およびホール抵抗値が共に抑制される異常な現象が観測された。この現象はこれまで報告されていない新現象であるが、量子ドットのスピン状態が強磁場領域でスピン偏極した量子ホール効果領域にある２次元電子系にスピン散乱を与えたため引き起こされるものと考えられる。

3-8 鉄系合金における種々の固相/ 固相変態に及ぼす磁場の影響

フェライト変態の場合、成長速度に対して磁場は静磁エネルギーによる促進効果と炭素の拡散の抑制による抑制効果の両方を持ち、これらの効果の兼ね合いにより成長速度が決まる。従って温度により磁場効果は変化することが分かった。磁場中での成長速度について定量的に計算した結果を実測と比較し、良い一致を得た。また、拡散型か非拡散型か未だに決着がついていないベイナイト変態を対象として変態 kinetics、変態温度、組織に及ぼす磁場の影響について調べた。磁場印加により変態 kinetics は促進される。これを応力効果と比較すると 172MPa、1.52%のひずみ以上の効果となる。また変態開始温度も大きく上昇した。しかしなが

ら磁場印加による組織配向は観察されなかった。変態温度の上昇はラスマルテンサイト変態が進行する 18Ni マルエージング鋼が最も大きい。しかしながらこの場合も磁場印加による組織配向は観察されなかった。今後は組織配向の有無が、変態メカニズムが拡散型か非拡散型かということとどのような関係があるかを調べていきたい。

3-9 高性能低温工学材料とシステムの開発研究

熱と磁性との関わりを調べ、強磁場中で磁性材料が示す発熱・吸磁現象（磁気熱量効果）や熱輸送特性を応用した実用材料やシステム機器への応用を進めている。磁性体を用いる磁気冷凍方式は、高い効率をもつ次世代の冷凍方式として注目されている。NEDO 水素革新技術プロジェクトに参画し、磁気冷凍による水素液化実証システムの研究を行い、液化サイクルや予冷サイクルに関する多くの知見を得た。また、室温磁気冷凍や宇宙用超低温発生装置のプロジェクトをさらに進め、磁性材料や冷凍サイクルの研究を行っている。新開発された酸化物系磁性材料は性能の要となっており、例えば、開発に成功している酸化物磁性体 Gd_2O_2S は、超伝導機器の冷却に不可欠な 4K 冷凍機の性能を飛躍的に高めることが実証されており、実用機器に使用されている。

3-10 新しい超伝導マグネット作製技術の開発 - Nb_3Al への適用 -

従来、超伝導マグネット作製のためには、長尺の線材を製造する必要があり、そのプロセス上の理由から適用できる物質が限定されていた。本研究では、冶金学的な線材製造技術によらず、多くの特性の良い超伝導材料による超伝導マグネット作製技術として適用可能と期待される πD 法と呼ばれる新しい技術を検討した。πD 法では、直径 D の薄膜円筒基板上に超伝導体をヘリカルな線状に形成することにより、一層分のソレノイドコイルを作製し、この円筒コイルを同心円状に多層化することにより超伝導マグネットを構成する。必要な超伝導体形成技術は、πD、すなわち、通常は数 m 以下程度の長さに対するもので十分となる。実験では、Nb_3Al 超伝導材料をターゲットとし、銅平板、および、円筒基板上へ Nb と Al 粒子をコールドスプレーにより塗布した後、電子ビーム照射により超伝導相を得る手法を採用した。Nb と Al の粒子比率や積層の順序をパラメータとして、数種のコールドスプレー試料を用意した。電子ビーム照射は、電子ビームの送り速度を 3 および 6 m/s、投入熱量は 200～1200 W とした。投入熱量が小さいとビード痕と呼ばれる電子ビームによる溶融部は確認できないが、投入熱量の増加に伴い白い線状のビード痕が確認された。

短尺試料の臨界温度と臨界電流を計測したところ、送り速度と投入熱量がそれぞれ 3 m/s で 800 W 以上、6 m/s で 1200 W のケースで超伝導相が形成されていることが確認できた。円筒基板への電子ビーム照射は、直径 40 mm、長さ 50 mm の銅管を用いて実施した。この際、回転ステージを用いることで、コイル状に照射を行なった。このコイルに 20.5 A を通電することで、2.7 mT の磁場発生を観測した。

本研究では、従来の冶金学的な線材化技術によらない πD 法により、Nb_3Al の生成と単層コイルでの磁場発生を確認できた。本方法は原理的にはどのような物質にも適用が可能であるので、より特性のよい超伝導材料に適用することで、優れた性能を持つ超伝導マグネットの作製が可能になると期待される。

なお、本研究は、東京大学と神戸製鋼、NIMS の共同研究により実施された。

4．今後の研究動向

強磁場は物質内の電子運動に大きく影響を与えることから、物性研究には欠かせないツールであり続ける。特に定常強磁場を用いることで精密な研究が行えることから、全世界的に強磁場の装置開発が行われており、日本でもその必要性は議論されている。また、強磁場はある程度の大きさを持った構造体に対してはこれまで無視されてきた反磁性や常磁性効果を通して配向作用をもたらすことも知られてきた。これらの研究はこれから大きく進展すると考えられる。更に、強磁場が NMR 研究で重要な役割を担っていることは論を待たない。強磁場は物質内の電子運動に大きく影響を与えることから、物性研究には欠かせないツールであり続ける。NMR

研究を支える技術開発が超伝導線材の高度化である。今後も強磁場研究はこれらを全体的に進展させるべく進むものと考えている。

参考文献

1) T. Kiyoshi et al.: IEEE Trans. Appl. Superconduct. **20** (2010) 714.
2) Y. Nagao et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 064702.
3) Y. Yamauchi, M. Sawada, Y. Sakka and K. Kuroda et al.: J. Mater. Chem. **15** (2005) 1137.
4) Y. Yamauchi, M. Sawada, A. Sugiyama, T. Osaka, Y. Sakka and K. Kuroda: J. Mater. Chem. **16** (2006) 3693.
5) Y. Yamauchi, M. Sawada, M. Komatsu, A. Sugiyama, T. Osaka, N. Hirota, Y. Sakka and K. Kuroda: Chemistry - An Asian Journal **2** (2007) 1505.
6) Y. Yamauchi, A. Sugiyama, M. Sawada, M. Komatsu, A. Takai, C. Urata, N. Hirota, Y. Sakka and K. Kuroda: J. Ceram. Soc. Jpn **116** (2008) 1244.
7) K. C.-W. Wu, X. Jiang and Y. Yamauchi: J. Mater. Chem., in press.
8) T. A. Searles et al.: Phys. Rev. Lett. **105** (2010) 017403.
9) S. Uji et al.: Nature **410** (2001) 908-910.
10) S. Uji et al.: Phys. Rev. Lett., **97** (2006) 157001.

データベースステーションの５年

—NIMS 物質・材料データベース MatNavi—

ステーション長　山﨑 政義

１．ステーションの目的

データベースステーションは、2003年から世界最大級の材料データベースである “NIMS物質・材料データベース（MatNavi）” をインターネットによって発信している。MatNaviは物質の電子構造、結晶構造、状態図などの基本特性、金属材料、ポリマーおよび無機材料の機能特性、強度特性など新材料の開発、機器設計における材料の最適な使用、最適な材料の選択および機器のトラブルなどの原因究明に役立つ情報を提供し、国内外の研究者および技術者を支援することを目標としている。今期は「使われてこそデータベース」から「**ユーザフレンドリーなデータベース**」へ成長させることを目的として活動した。

２．活動概要

今期の主な活動を以下に示す。

1) 結晶基礎データベース（Pauling File）の著作権を(独)科学技術振興機構から移管して、データを拡充し、既存データを更新した。また、システムを再構築して名称を無機材料データベース（AtomWork）に変更して新サーバで公開した。
2) 基盤原子力材料データベース、圧力容器材料データベースおよび構造材料FACTデータベースを統合して金属材料データベース（Kinzoku）を開発し公開した。
3) 界面熱伝達率データベース（ITC）を開発して公開した。
4) 半導体材料研究センターが開発した金属偏析予測システム（SufSeg）をMatNaviから公開した。
5) 高分子データの入力データシートを改良して、文献からのデータの抽出方法の合理化を行い、高分子辞書データ作成をシステム化した。また、構造基礎名の自動命名システムを公開した。
6) 2010年7月にMatNaviシステムの全面的な更新をしてサーバ群を目黒地区からつくば地区へ移設し維持管理費の低減を実現した。
7) 外部機関との連携は韓国の国家プロジェクトMaterials Bank参加機関とMOUを締結した。そしてAsian Materials Database Committee（AMDC）を組織してAsian Materials Database Symposium（AMDS）を韓国および中国で開催した。また、MITSデータベースシンポジウムを2006、2007、2008および2009年に開催した。
8) これらの活動からユーザ登録数は5年間で約2.5倍となり2011年3月で**54,576人（国内:38,909, 海外: 15,667人）**となった。アクセス数も増加して毎月120万件前後で、特に無機材料、高分子、金属材料の利用が多い。

３．成果

3-1 MatNavi システムの更新

データベースサーバの法定耐用年数が過ぎ老朽化したためシステムを集約し、13台のサーバを3台に統合した。また、ユーザ登録システム、無機材料データベースおよび金属材料データベースを開発した。すべてのデータベースシステムは OS を Linux、DBMS（DataBase Manegiment System）を PostgreSQL に統一した。ユーザ登録システムはユーザ ID を利用者のメールアドレスにするとともに仮パスワードを自動発行するシステムに改良した。

新 MatNavi のデータベースとアプリケーションを下記に示す。また、MatNavi のトップページを図１に示す。

■ 基礎物性
- 高分子データベース（PoLyInfo）
- **無機材料データベース（AtomWork）**
- 電子構造計算データベース（CompES）
- 中性子反応データベース（NeuTran）
- **界面熱伝達率データベース（ITC）**
- 拡散データベース（Kakusan）
- 超伝導材料データベース（SuperCon）

■ エンジニアリング
- **金属材料データベース（Kinzoku）**
- CCT 線図データベース（CCTD）

・材料リスク情報プラットフォーム（MRiP）
・データシート資料集
・金属組織データベース（Kinso）

■ NIMS 構造材料データシート オンライン
・クリープデータシート（CDS）
・疲労データシート（FDS）
・腐食データシート（CoDS）
・宇宙関連材料強度データシート（SDS）

■ アプリケーションシステム
・複合材料熱物性予測システム（CompoTherm）
・高分子物性推算システム
・**金属偏析予測システム（SurfSeg）**
・溶接熱履歴シミュレーション



図1 新NIMS物質・材料データベース
（MatNavi） http://mits.nims.go.jp 2011年3月31日

3-2 無機材料データベース（AtomWork）

従来の結晶基礎データベース（Pauling file）を再構築しデータを拡充して無機材料データベース（AtomWork）を公開した。無機材料データベースは科学技術文献から抽出した無機材料の状態図、結晶構造、X 線回折および特性に関するデータを収録している。独自のフェーズ認識技術を用いて状態図、結晶構造、特性間の相互リンクを実現している。既存材料各種データの参照、新しい物質の探索、シミュレーションなどに利用できる。2010 年 8 月時点のデータ数は、

状態図（phase diagram）	15,000 件
結晶構造（crystal structure）	82,000 件
X 線解析（X-ray diffraction）	82,000 件
特性（properties）	55,000 件

である。

次の 3 通りの検索が可能である。

① Search material: 化学成分系、化学式、物質名、プロトタイプ、ピアソン記号、空間群番号

② Search materials having specified properties: 材料特性を指定して材料を検索

③ Search phase diagram: 成分系を指定して状態図を検索

3-3 金属材料データベース（Kinzoku）

基盤原子力材料データベース、圧力容器材料データベースおよび構造材料 FACT データベースを統合して主に構造用金属材料の密度、弾性係数、ポアソン比、硬さ、靭性、引張特性、クリープ特性、クリープ破断特性および各種疲労特性が収録されている。JIS 規格番号、ASTM 規格番号、材料名および素材形状などから検索できる。経年劣化材を含む 500 材種、3,500 ヒートについて 82,700 件のデータが公開されている。

3-4 界面熱伝達率データベース（ITC）

界面熱伝達率データベースはフォノン散乱モデル（Diffusion Mismatch Model）を用いて計算した 1,000 種類以上の金属／非金属、非金属／非金属界面の熱伝達率データと、界面両側材料の結晶構造、物理特性などを提供している。図 2 に ITC の Web ページを、図 3 に検索画面の例をそれぞれ示す。

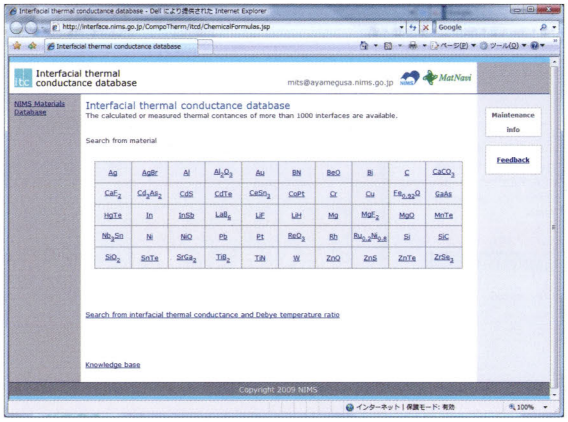


図 2 界面熱伝達率データベース
http://interface.nims.go.jp

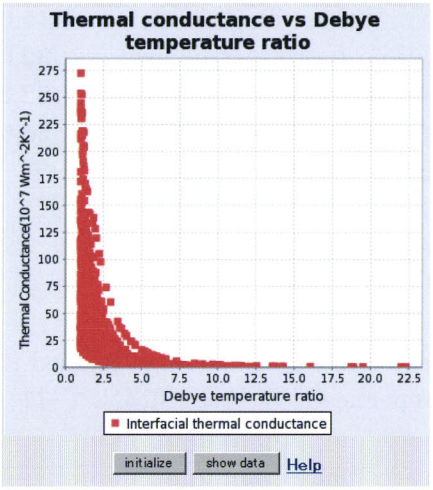


図3 界面熱伝達率から検索

3-5 金属偏析予測システム（SurfSeg）

金属偏析予測システムは半導体材料研究センターが開発したもので MatNavi から公開している。金属 A に別の金属 B が蒸着されている試料をアニールした時に、A が B 表面に濃縮（表面偏析）するかどうかを予測するシステムである。機械強度や電気伝導性などのバルク特性を変えることなく表面を制御して性能を発揮する材料の探索に役立つ。51 元素×51 元素の組み合わせに対応している。図 4 および図 5 に SurfSeg の Web ページを示す。

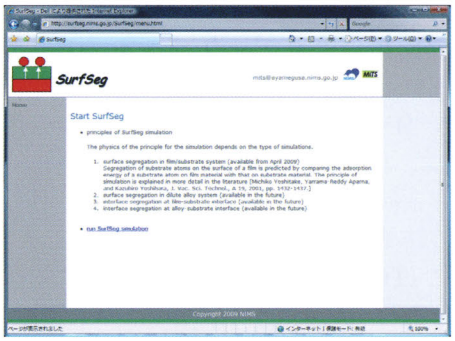


図4 金属偏析予測システム
http://sufseg.nims.go.jp

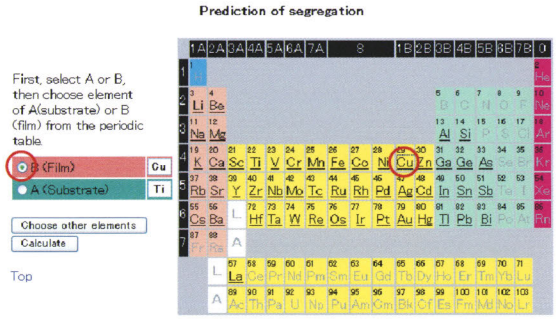


図5 周期表からSubstrateとFilmの元素を選択して計算ボタンを押すだけ

3-6 外部機関との連携

韓国の国家プロジェクト Materials Bank 開発が 2006 年にスタートした。金属材料データベース Metals Bank が Korea Institute of Materials Science (KIMS)、無機材料データベース Ceramics Bank が Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology (KICET)および有機材料データベース Chemical Materials Information Bank が Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT)が中核機関として材料データベースの開発を進めている。当ステーションはそれぞれの機関と MOU を締結し情報交換を行っている。

また、複合材料熱物性の研究で中国華南理工大学と MOU を締結した。これらの関係から Asian Materials Database Symposium の開催が提案され、当ステーション、韓国 Materials Bank、中国北京科学技術大学の共催でシンポジウムを開催した （図 6)。

AMDS2008 Jan. 31, 2008 Jeju Island, Korea
2nd AMDS Mar.10-14,2010 Sanya,China
Asian Materials Data & Database Committee （AMDC）が組織された。
第 3 回は 2012 年日本開催予定である。



図6 AMDS 2008 韓国済州島

当ステーションは材料データベースシンポジウムを MITS （Materials Information and Technology Solution） meeting として毎年主催している。MatNavi ユーザおよび他機関で材料データベースを構築・発信している関係者の意見交換の場となっている（図 7)。

MITS 2006: January 18-19, 2006	Tokyo
MITS 2007: March 16, 2007	Tsukuba
MITS 2008: July 17-18, 2008	Tsukuba
MITS 2009: November 13, 2009	Tsukuba



図7 MITS2008

世界材料研究所フォーラムの WG で材料データベースに関する共同研究について議論した。さらに MatNavi 普及のため学協会などで発表展示を行っているが高分子データベース PolyInfo が 2007 年度のオルガテクノ大賞を受賞した。図 8 に受賞式の写真を示す。



図 8 高分子データベースがオルガテクノ大賞

3-7 利用状況

MatNavi を利用するためにはユーザ登録をしてパスワードを取得する必要がある。この登録時の情報をもとにデータ収集およびシステム開発にフィードバックするために何処の、誰が、何のために MatNavi を利用しているのかを集計している。

登録ユーザは 2011 年 3 月末時点で 141 ヶ国、16,500 機関以上から 54,576 人に達した。2003 年公開時に比べて約 10 倍、5 年前に比べて約 3 倍に増加している。海外からのユーザ登録が増えている。毎月 2 千人以上がパスワードを入力し利用しており、リピーターが多い。表 1 に登録ユーザ数、図 9 に登録ユーザ数の推移および図 10 に年間の新規登録ユーザ数をそれぞれ示す。

2010 年 7 月にシステムの全面的な更新を行ってからアクセス数は毎月 120 万件前後あり、MatNavi のトップページ、無機材料データベース、高分子データベース、金属材料データベースへのアクセス数が多い。

表1 MatNavi 登録ユーザ数の推移 （人）

年度	2003年3月	2006年3月	2011年3月
国内	4,842	15,651	38,909
海外	1,470	5,216	15,667
総計	6,312	20,867	54,576

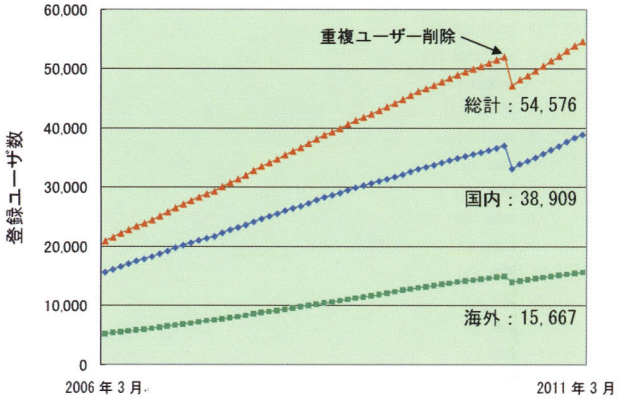


図9 MatNaviの登録ユーザ数の推移

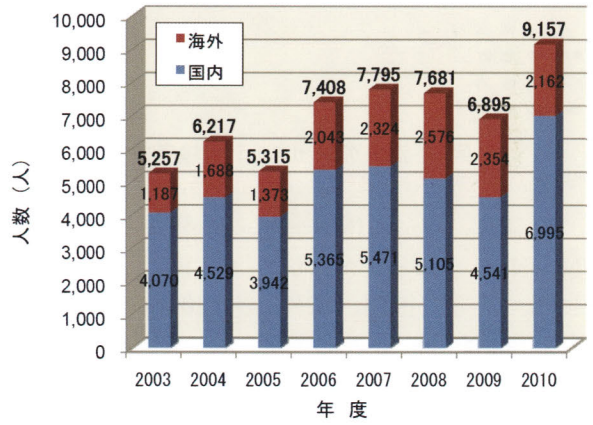


図10 MatNaviの年度別登録ユーザ数

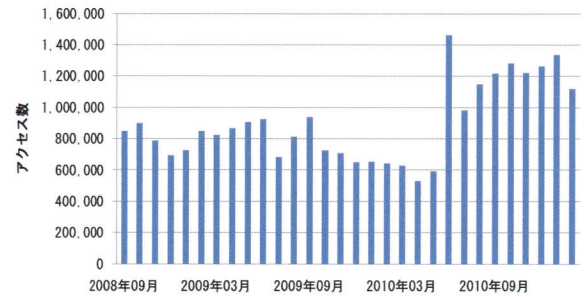


図11 MatNavi アクセス数の推移
（2008年9月—2011年3月）

登録ユーザの 3 割は海外の研究者、技術者、大学教員および院生・学生などである。米国が約 3,500 人、中国が 2,000 人でドイツ、インド、イギリス、韓国が 500 人を超えている。100 人以上の登録がある国と登録者数を図 12 に示す。

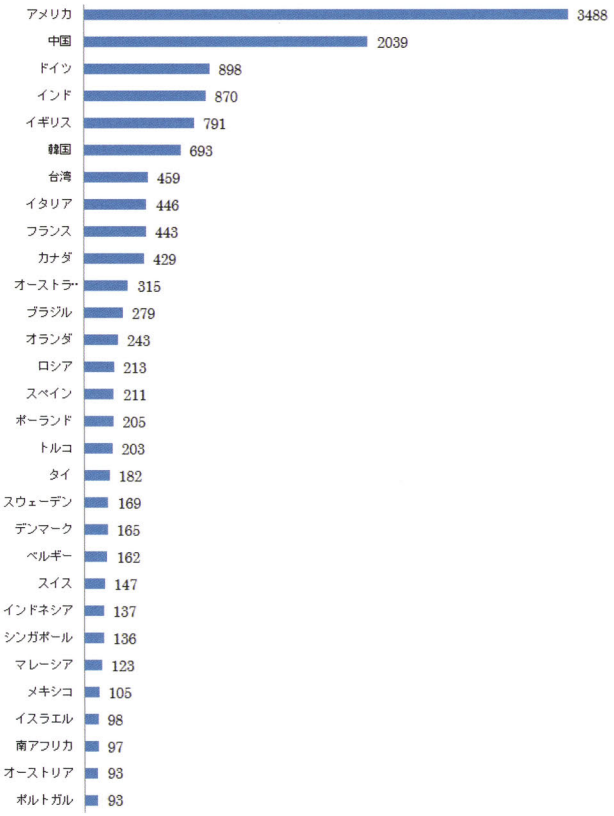


図12 海外のMatNavi 登録者数

登録ユーザが NIMS 物質・材料データベース MatNavi を知ったきっかけは図 13 および図 14 に示すように国内、海外とも 40%のユーザが Google, Yahoo 等の汎用検索エンジンからで、23%が先生、同僚などからの口コミ、約 16%が他のホームページのリンクから MatNavi を見つけている。

ユーザの職種は国内では 70%が企業の研究者・技術者が多く、材料・製品開発担当、材料評価担当、機器設計および研究企画担当者である。海外は比較的教育機関のユーザが多く約 40%が教員および院生・学生である。図 15 および図 16 に国内、海外の MatNavi ユーザの職種を示す。

なお、ユーザの役職は国内では企業の役職なし、係長クラス、課長クラスで 80%に達し、教授、ポスドク、博士課程院生などの教育関係者は併せても 13%である。一方、海外では教育機関のユーザが 41%で特に博士課程が 19%を占める。

MatNavi の国内、海外ユーザの利用目的を図 17 および図 18 に示す。国内では標準参照データとして 32%, レポート作成のため 20%、材料選択のため 18%である。海外は材料選択と標準参照データとしてそれぞれ約 30%でレポート作成のためが 21%となっている。材料および製品開発のためには国内が 23%なのに対して海外は 9%となっている。

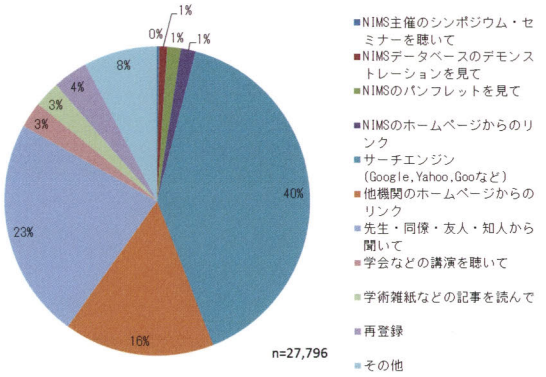


図13 MatNaviを知ったきっかけ（国内ユーザ）

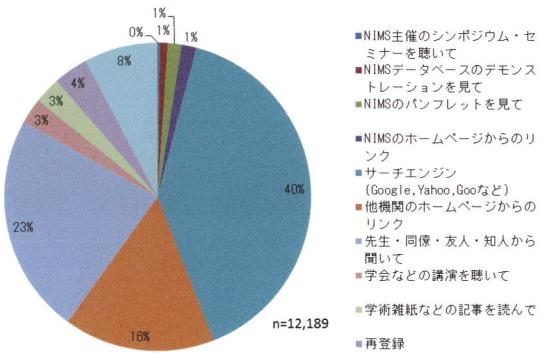


図14 MatNaviを知ったきっかけ（海外ユーザ）

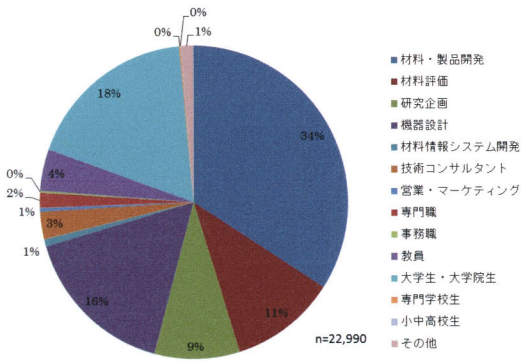


図15 国内ユーザの職種

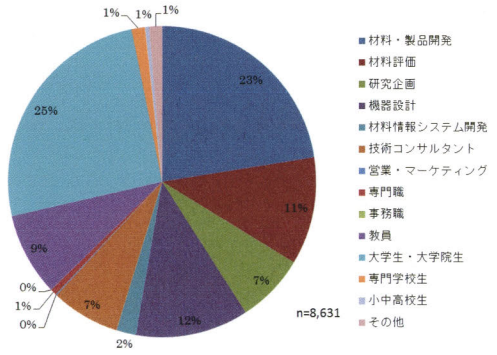


図16 海外ユーザの職種

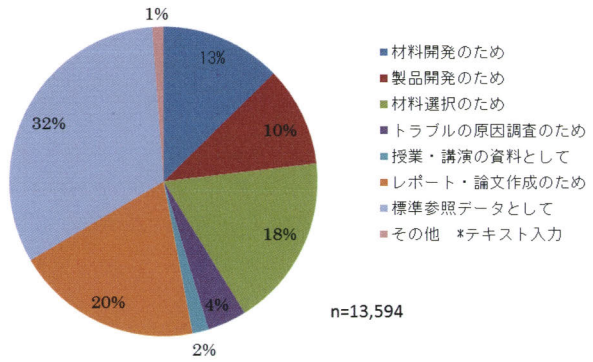


図17 国内ユーザの利用目的

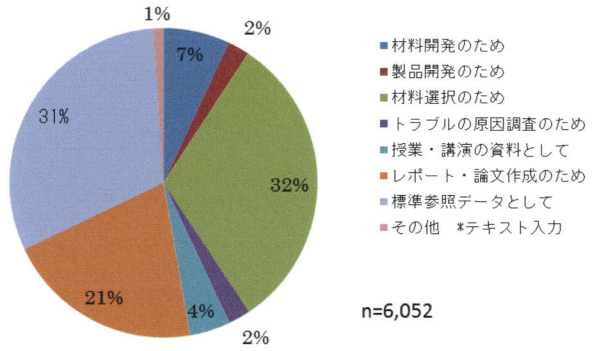


図18 海外ユーザの利用目的

4．今後の開発動向

物質・材料データベースには二つの大きな役割がある。一つは材料科学の進歩に寄与するとともに工学教育における材料知識の向上である。二つ目は、様々な産業活動において安全・安心で環境に配慮した持続可能な社会を築くために材料開発や製品開発を効率的に進めなければならない。また、製造業のグローバル化が進み材料・部品調達の国際化が進んでいる現在において信頼できる材料情報を発信することである。そのためには材料データベースの継続的な開発が必要である。当面の課題として次の項目が挙げられる。

1) 高分子、金属材料および無機材料データベースのさらなるデータの拡充およびユーザフレンドリーなシステムの開発を継続する。
2) レアアース・レアメタルの代替材料の開発に寄与するため電子構造計算データを戦略的に拡充してシステムを開発する。
3) 半導体材料研究者と協力して半導体データベースを開発し Materials Informatics の確立を目指す。
4) NIMS 物質・材料データベースの横断検索システム MatNavi Search システムの高機能化。
5) 国内外の材料データベース開発・発信機関との連携を推進する。
6) 各種データおよびシステムのライセンス供与などによる収入を得ること。

共用ビームステーションの５年

—NIMS の物質・材料研究のための高輝度放射光ビームライン—

ステーション長　小林 啓介

１．ステーションの目的

共用ビームステーションはSPring-8におけるNIMS専用放射光ビームラインBL15XU、およびその実験ステーションを常に世界の先端的位置に保ちつつ、NIMSの物質・材料研究の共同研究的支援に供与し、先端的研究成果の輩出を促進することを目的としている。

放射光の固体物理への本格的な利用は1970年代にさかのぼることが出来る。その後1990年代以降アンジュレーター光源を主とする第3世代放射光施設が世界的に多数建設された。これによって、放射光の物質科学への利用範囲は大幅に広がった[1]。放射光の品質（輝度、フラックス、エミッタンス、エネルギー範囲、コヒーレンシーなど）が飛躍的に向上して、X線回折、X線非弾性散乱、X線磁気散乱、核共鳴散乱、コンプトン散乱、XAFS、XANES、光電子分光、磁気円二色性、光電子顕微鏡、X線イメージング等々、実に多種多様な測定法が可能となった。今日ではアンジュレーター放射光は物質・材料科学における必須の研究手段となっている。

NIMSは1999年兵庫県にある世界最大の大型放射光施設SPring-8 に専用ビームラインBL15XUの建設を開始し、以来これを維持している。2005年4月からこの共用ビームステーションはNIMSの物質･材料研究の共同研究的支援を積極的に行う態勢に移行した。さらに、文科省の委託事業によるナノテクノロジー支援／ナノネットプロジェクトを通じて外部ユーザーの共同研究的利用を進めて来た。

現在のNIMS 専用ビームラインBL15XU は、2.2 keVから36 keVにわたる極めて広いエネルギー範囲の高輝度単色X 線が得られ、粉末結晶構造解析および硬X線光電子分光[2]による電子構造－化学結合状態解析を一本のビームラインで行うことが出来、物質・材料科学研究に特化したビームラインとして世界に類を見ない先端的な位置にある。

NIMSにおける物質・材料研究は近年ますます多様性を増してきている。放射光が可能にする実験手法は上述のごとく多種多様であるが、これらの手法を一つのビームラインですべてカバーすることは出来ない。異なった実験手法が可能な他の専用ビームラインとの連携体制を構築し、実験課題の相互乗り入れが必要となる。そこで共用ビームステーションは2006年度以来、広島大学放射光科学研究センター（HiSOR）および、兵庫県ナノテク研究所と共同研究契約を締結し、必要に応じてNIMS研究者の実験課題をこれらの機関の持つ放射光ビームライン、施設で実験可能な体制を作ってきた。また（独）日本原子力研究開発機構とも同機構がSPring-8に保有するビームラインでのNIMS実験課題の実行が可能なように協力関係を構築した。

共用ビームステーションはビームラインの維持、高度化、新しい実験手法の開発及びその応用研究を進めるとともに、上記の他機関との連携を通じてより多彩な放射光利用を先導し、NIMSの先端的物質・材料研究支援を推進している。

２．活動概要

共用ビームステーションは2006年4月から、SPring-8 における NIMS 専用ビームラインBL15XU の再構築を開始した。

このビームラインは 1999 年から旧無機材質研究所が建設を開始し、2000 年にはコミッショニングが終了した。2001 年に NIMS が発足しそれ以来、その専用ビームラインとして運営されてきた。このビームラインはリボルバー式アンジュレーターを備えており、4 keV 以下のフォトンエネルギー領域では円偏光アンジュレーターを、それよりも高エネルギー側では直線偏光アンジュレーターを切り替えて使うようになっている。当初ビームライン分光器は回転傾斜配置 Si111 結晶と YB_{66} 結晶を使った二つの 2 結晶分光器を切り替えて使うことで 1.2 keV から 20 keV までの範囲をカバーする設計となっていた。また、実験ステーションとして、粉末構造解析、平行平板結晶型 X 線発光分光器、二つの回転可能なアナライザーを持つ光電子分光

実験ステーション、および硬X線領域の光電子顕微鏡が配置されていた。これらの実験ステーションはいずれも特色を持ったものであったが、スループット、安定性、使い勝手などの点でNIMSの物質・材料研究支援を幅広く行うには問題があり、2006年4月時点でのNIMS内ユーザーの利用は限られたものとなっていた。

2006年4月からNIMS内部利用の拡大と先端的物質・材料研究における成果の輩出促進を目標としてビームラインの再構築を開始した。これを進めるに当たって、1）実験ステーションを高スループット化、高安定化し、2）NIMS内ユーザー利用の開発を進め、3）利用研究の水準と幅を広げるために外部研究機関との連携をすすめる、等を基本的な方針とした。

本ビームラインは高度な性能を持つため、操作にも習熟が必要であり、放射光利用経験を持たない物質・材料研究者が自分たちだけで実験ステーションを使って実験およびデータ解析を遂行することは不可能である。また、依頼分析的な利用支援も実験装置と人的な体制をそれに向けて整えない限り、現実的には不可能である。可能であったとしても、これを主な利用支援形態とすればビームライン高度化への動機が薄くなり、すぐにも陳腐化してしまう。これらの観点から、すべての利用支援は共用ビームステーションスタッフとユーザーの共同研究として行うことを基本とした。

ビームライン再構築は、具体的には1）硬X線光電子分光実験ステーションの導入、2）ビームライン分光器の液体窒素冷却化、3）粉末結晶回折実験ステーションの自動化を進めた。また同時にこれらの実験ステーションの特長を生かした新しい実験手法の開発も積極的に進めてきた。以下にそのおのおのについて述べる。

3．研究成果

3-1 硬X線光電子分光実験ステーションの導入とその高度化

2006年度初めに広島大学HiSORと原子力研究機構の協力を得て、硬X線光電子分光実験ステーションを構築した。図1にこの実験ステーションの配置を示す。ビームライン分光器の後方にSiチャンネルカット結晶分光器を挿入し、X線のバンド幅を50 meV程度にまで小さくして、光電子の励起光として利用する。これは2002年以来SPring-8において開発されてきた光電子分光実験法で、従来の光電子分光に比べ

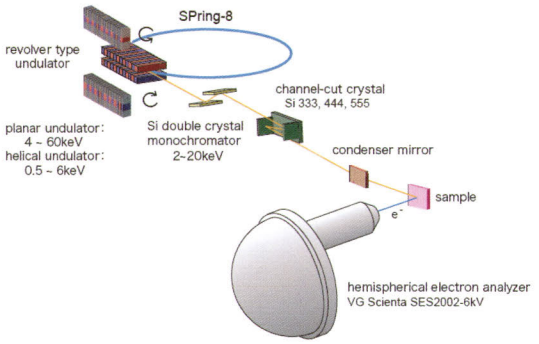


図1 BL15XUにおける硬X線光電子分光実験ステーションの配置模式図

て検出深さが遙かに大きく、試料表面の影響を受けにくいことが大きな特徴である。BL15XUではチャンネルカット後置分光器のSi333反射によって6keV、バンド幅約50 meVのX線を得て真空槽内に導き、試料に照射してその表面から放出される光電子を6 keV耐圧のVG SCIENTA R4000アナライザー（HiSOR所有）を使って分析した。現在ではその後10 keV耐圧のアナライザーに置き換えて利用している。硬X線光電子分光法においては検出深さが10 nm程度と大きいので、1）表面の汚染層の影響が少ない、2）バルクの電子状態－化学状態の解析を行うことが出来る、3）埋もれた層、界面を見ることが出来る、等の従来の光電子分光法では不可能であった測定が可能となる[2-4]。この特徴を生かすべく、ZnO系の薄膜半導体、燃料電池電極触媒、抵抗変化記録材料薄膜など様々な薄膜、多層薄膜、ナノクラスター材料の電子状態-化学結合状態解析への利用開発を行ってきた。

その一例として、電場印加下での抵抗変化記録材料における固相界面電気化学反応の初期過程を調べた結果を紹介する。図2にT. Nagataらによる$Pt/HfO_2/Pt$サンドウィッチ構造への電場印加下での光電子分光測定の結果を示す[3]。この実験は抵抗変化メモリー素子の抵抗変化メカニズムを明らかにする目的で行われた。図2(c)に示すようにゼロバイアスでのスペクトルの光電子脱出角依存性から、HfO_2スペクトルは試料の内部の深い部分に存在し、表面敏感なスペクトルにはわずかにしか認められない。同図(d)に示す表面敏感スペクトルのバイアスによる変化から、バイアスの方向にかかわらず試料の表面近くではPtの酸化とHfO_2の還元が起こっていることがわかる。この結果によってバイアス印加によって界面近くでHfO_2が還元され、

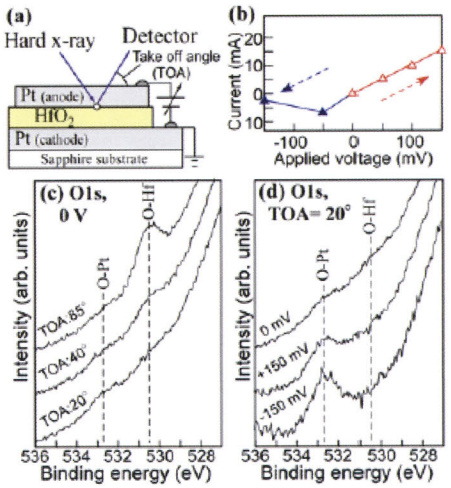


図2 Pt/HfO$_2$/Pt抵抗変化メモリー素子モデル試料の電場印加硬X線光電子分光の結果

HfO$_2$ 中に酸素欠損が生じ、これが HfO$_2$ 中でのキャリヤを発生させ抵抗が減少するという、抵抗変化メモリーの初期過程が明らかとなった。

3-2 ビームライン分光器の液体窒素冷却化

本来アンジュレーターX 線はビーム発散が小さいのが特徴である。しかし 2006 年度初頭に上記の硬X線光電子分光実験ステーションの導入を行っている過程で、テスト試料表面上で X 線スポットのサイズがアンジュレーター光源としては異常に大きくなっていることが見出された。ビームライン分光器の第一結晶への熱負荷が水冷能力を超えて、Si 分光結晶の表面の結晶性が劣化することが原因であった。新しく導入した硬X線アナライザーは電子レンズ系の構成が試料上での小さなスポットサイズを必要とするため、このビームの広がりは致命的であった。当面は PEEM 実験ステーションに使っていた X 線集光光学系を利用することで実用に耐えるスポットサイズを実現した。一方でこの問題の根本的な解決のために結晶分光器の液体窒素冷却化を進めることにした。

当該ビームライン分光器は SPring-8 における標準型ビームライン分光器とは全く異なった回転傾斜配置の計算機結合型分光器であったので、この液体窒素冷却化には様々な困難が含まれていた。1）液体窒素のフレキシブル配管を分光器チャンバー内に格納する必要があり、2）回転傾斜配置では液体窒素冷却は不可能で標準的な平行平板結晶配置に変更する必要があった、また、3）YB$_{66}$ 2 結晶分光器は真空槽内の空間的制限から除去せざるを得なかった。

YB$_{66}$ 分光器を取り外した後もリボルバーアンジュレーターによって広いエネルギー範囲をカバーするという本ビームラインの特徴を残すために、Si111 結晶と Si311 結晶を並べて配置し、並進操作によって切り替える構造を採用した。これによって 2.2 keV から 20 keV の範囲は Si111、20 keV から 36 keV の範囲は Si311 でカバーすることが出来、世界的に見ても比類のない広帯域特性を維持出来ている。回転傾斜配置では高次光を分光器スリットで除去することができたが、平行平板結晶配置ではこれが不可能で、新たに高次光カットミラーを導入することになったので、これをベンダブルミラーにして粉末回折ステーションへの縦集光機能を持たせた。

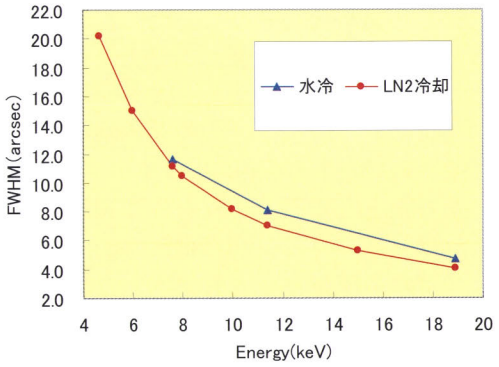


図3 液体窒素冷却の場合と水冷の場合のビームライン分光器のロッキングカーブの比較

液体循環系を導入したことで、分光結晶の劣化問題は解消し、ビーム発散の問題も解決した。その結果、図 3 に示す様に分光器のロッキングカーブの幅は水冷時よりも改善されている。またベンダブル高次光ミラーの集光によって粉末回折実験ステーションのスループットを改善することができた。その後、硬 X 線光電子分光実験ステーションのために新しく集光ミラーを導入し、現在は試料表面上で縦、横ともに 30 μm のスポットサイズを実現出来ている。

3-3 粉末 X 線回折実験ステーションの自動化

2006 年度から 2009 年度まではそれ以前から使用されていた 2 軸粉末回折計を利用したユーザー支援を行った。この回折計はカメラ半径 95.5 cm で、当初はボンズ・ハート型のアナライザー結晶とカウンターの組み合わせによる検

出を行っていた。これは 2θ 軸を回転させながら一点ずつデータを取り込む非常に低スループットの方式であった。これをイメージングプレート（IP）に変えて、さらにスリットを組み合わせて IP に多数回露光可能な方式に変えた結果、スループットは飛躍的に向上し、ユーザー支援課題数は増加した。

図 4 に IP 検出法による NIMS ユーザーの研究成果の例を紹介する。強磁性相転移に伴う構造相転移が観測されていない物質は多く存在する。これらの物質は強磁性転移が起こっても構造は普遍であるのか、それとも非常に変化の小さな構造相転移が起こっているのかを判定することは難しい。NIMS の任グループは IP をつかった高分解能粉末X線回折法によっていくつかの化合物磁性体において強磁性転移に伴うきわめて微細な構造転移が起こることを明らかにし、$TbCo_2$-$DyCo_2$ 固溶体系においては、磁性転移と相関した構造相転移を見いだし、図に示すようにそのモルフォトロピック相境界を決めることができた[4]。

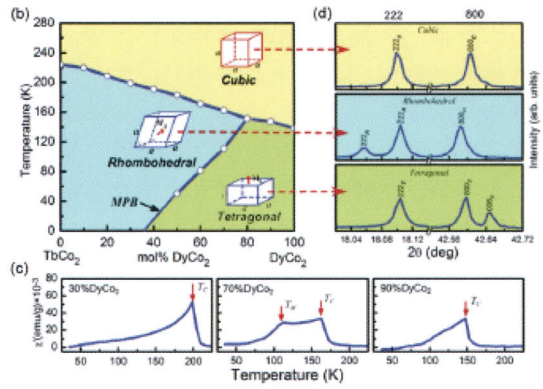


図4 高分解能粉末回折実験によって決定された TbCo2-DyCo2固溶体系の磁性転移とモルフォトロピック相境界

この IP による粉末回折パターンの取得には 1 サンプルにつき 2θ を変えながら 3 回の露光によって必要角度範囲をカバーできる。これに要する時間は 10 分程度である。1 枚の IP には 10 回程度の露光が可能なので、数 10 分に一度 IP を取り出し、データの読み出し、新しい IP をセットしなければならない。SPring-8 は昼夜区別なく連続的に運転されているので、ユーザー課題の増加はステーションスタッフに極度の負荷をもたらすことになる。

そこで、2009 年度に予算を得て、粉末回折計に試料自動交換ロボットと一次元半導体検出器アレイを導入して完全無人運転が可能なシステムの構築をはかった。元々の回折計は 2θ 軸は構造的に剛性が十分でなく、また架台の設計が不合理であったので、この改造に際して回折計、および架台を取り替えることにした。図 5 に示すように、この自動化装置は試料バンク、ロボットアーム、回折計、試料位置決めのための CCD カメラ（2 台）、位置決め試料ゴニオメータと試料連続回転軸、2θ 回転腕、からなっている。2θ 腕には IP カセットと 1 次元半導体センサーアレイを取り替えてつけることができる。1 次元検出器アレイはピクセルサイズ 50 μm x 6 mm の、ピクセル数 1280 の MYTHEN（DECTRIS 社）を利用した。

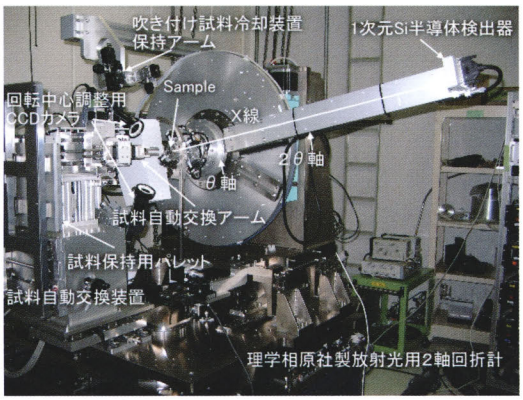


図 5 全自動化粉末 X 線回折実験ステーション

表 1 に NIST（アメリカ国立標準技術研究所）の CeO_2 標準試料を用いた Mythen 検出器の性能テスト結果を示す。リートベルト解析の信頼度は現時点では IP を使った場合よりも多少劣るがその差は小さい。調整の精度を高めることでさらに向上するものと考えている。本検出器アレイは 60 mm の長さであるので、この自動化システムは、試料交換、位置決め、測定、データの取り込みと読み出し、検出器の 2θ 軸周り回転移動、などの制御ソフトが搭載され、すでにその統合的動作テストも終了し、2011 年前半のビームタイムから、ユーザー利用への供用を計画している。

表1 リートベルト解析結果の検出器依存性

Reliability index (%)	Mythen	Imaging plate
R_{wp}	4.91	3.53
R_p	3.72	2.72
R_F	1.02	0.87

3-4 その他の高度化と将来への展開

硬X線光電子分光に関しては以下のような装置、手法開発を行ってきた。

i) 硬 X 線光電子分光法については JST 先端分析機器開発プログラムの委託事業（2004-2009）によって単色化 CrKα(5.4 keV)線源と広角対物電子レンズを組み合わせた実験室装置を開発した。この装置はビームラインにおける測定よりも、スループットで 2 桁、分解能で 2 倍劣るが、半導体ゲートスタック試料の多層膜の解析、膜厚測定、光電子回折などへの応用によって十分な実用性を持つことが示された [5]。将来はビームラインと相補的に利用することが考えられる。

ii) 硬 X 線光電子分光法における新手法開発

世界に先駆けてダイヤモンド移相子を使って励起 X 線の左右偏向を切り替えて、強磁性材料の内殻光電子スペクトルの磁気円二色性測定を行い、強磁性材料研究の有用な手段であることを示した [6]。

iii) 電場印加下の硬 X 線光電子分光測定手法とその応用を開発してきた [7]。この手法は MOS トランジスタのゲート部分の界面状態の解析、固相界面における電気化学反応の解析などに有効であることが示された [3]。

iv) LBNL-ALS/Univ. California Davis の C. Fadley のグループとの共同研究（文部科学省ナノネット支援課題）により硬 X 線光電子分光においても角度分解光電子スペクトル測定によるバンド分散測定が可能であることを世界に先駆けて示すことができた [8]。

v) 同上グループとの共同研究により、超格子による X 線定在波発生を用いた、定在波 X 線励起光電子分光法の開発を行った [9]。この方法では基板結晶の上に超格子構造を成長させ、その上に観測したい試料構造を作り付ける。試料への X 線入射角を変えることに X 線定在波の位相を制御して任意の界面における X 線強度を強くすることで、その界面からの光電子放出強度をエンハンスすることができる。

vi) 名古屋大学のグループとの共同研究によって同グループが開発した TEM 用の環境セルを応用して、ナノ環境プロジェクトの枠で環境セルによる ambient 硬 X 線光電子分光の開発を行った。このセルは光電子の窓材に 15 nm のアモルファス Si を使って、1.5 気圧まで耐えられることが確認された。そこで、i) に述べた実験室装置を使ってフロータイプのセルを作って、セル内の圧力を 0.1-10 Torr の間で変化させて窓から 3 mm 下に置かれた Au 試料の Au3d 内殻の強度を測定したところ、スペクトルの強度の圧力依存性を測定することが出来た。このテスト実験の成功を踏まえて固相－気相界面反応などへの応用に進む予定をしている。また、ビームラインでの実験への導入を計画している。

vii) 硬 X 線光電子分光実験ステーションでは、大気中の試料を超高真空の測定室に移送する作業に熟練を要し、したがって原則的にビームラインスタッフが行うようにしている。これがビームラインスタッフに大きな負荷になり、また実験計画の融通性を制限している。そこで粉末回折ステーションと同様に測定の自動化を計画し、そのためのハードウェア（実験架台と試料自動搬送装置）の製作を進めた。またこの自動測定を制御するための統括ソフトウェアの開発を行った。この自動化システムは 2011 年度に立ち上げ調整を行う計画である。

X 線開発における新手法開発については、

viii) 集光 X 線を用いて平板法粉末回折法の開発を行い、キャピラリー法と同程度の分解能のデータが得られることがわかった。この方法は試料への電場印加などが行いやすいので、デバイス構造の試料への適用など新しい応用が考えられる。

ix) ガンドルフィーカメラ（回転カメラ）の開発を行い、これを「はやぶさ」が持ち帰った微結晶の構造解析に応用した。

x) 兵庫県ナノテク研究所の協力をえて、8 軸回折計をビームラインに導入した。この装置は将来薄膜回折への応用展開を見込んでいる。

3-5 残された問題

環境セルをビームラインで利用する時には真空ハザードを引き起こすリスクが考えられる。硬X線光電子分光実験ステーションをタンデム構成にして用途に応じて使い分けることとすれば、この場合にもビームタイムスケジュールへの影響を少なくできる。また、異なった実験配置への変換のためのデッドタイムを減らすことも出来る。3-4 で述べた硬 X 線光電子分光実験ステーションの自動化システムは、既存のステーションに独立して作成しているので、アナライザーを追加すれば、タンデム配置を実現できる。

X 線回折については兵庫県との連携で導入している回折計を薄膜解析に応用する方向で進め

るべきである。これによってNIMS内の新しい利用を開発することが出来るものと期待される。

3-6 ビームライン利用状況および研究成果の輩出状況

図5にビームラインの利用状況(実験課題数)の変遷を示す。2008A-2009A期の課題数減少はビームライン分光器の液体窒素冷却化工事とその後の調整のためである。図6に論文輩出、研究発表の増加状況を示す。実験課題数の増加にしたがって発表論文数は順調に増加し、2009年度頃から飽和の傾向にあることが判る。

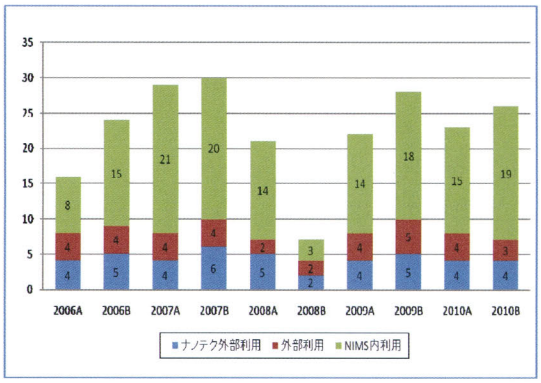


図5 ビームラインにおける実験課題数の推移

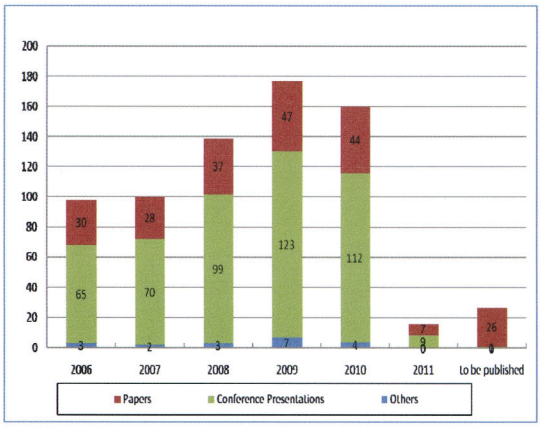


図6 発表論分数の推移

2010年度の論文が掲載された主な論文誌はAngewandte Chemie International Edition (1), Journal of the American Chemical Society (2), Physical Review Letters (3) Applied Physics Letters (3), Physical Review B (4), Applied Physics Express (2), Journal of Applied Physics (3), Journal of Physical Chemistry C (1), Langmuir (2),等である。(括弧内は論文数)

4. 今後の動向

以上述べたごとく第二期中期計画の終了時点でのNIMS専用ビームラインは、物質・材料科学のためのビームラインおよび実験ステーションとしては世界的に類のない高度な状態に整備されつつある。したがって次の段階ではNIMSの戦略に沿ったビームライン利用の開発を考えて行くステージに入る。このためにはエネルギー環境、低炭素などの中長期的戦略的テーマに寄与できる利用開発を積極的に進めていくべきである。

計算科学と合成手法の進歩によって物質・材料研究開発は新しい時代に入ろうとしている。NIMS専用ビームラインは物質の電子構造・化学結合状態と結晶構造・価電子密度分布を一つのビームラインで測定することが出来るという、他に類を見ない特徴を持つ。この特徴を生かして第一原理計算に基づく物質・材料のデザイン－合成－評価の間にフィードバックをかけながら新しい機能材料を探索する方向に進むことが共用ビームステーションの担うべき新しい役割の一つと考える。

放射光利用は常にビームライン、実験ステーション装置、手法の高度化の努力を続けなければ陳腐化によって世界的な先端水準から落ちこぼれてしまう。したがって高度化努力をNIMS全体の戦略に合わせて絶え間なく進めて行くことが必要である。

参考文献

1) A. L. Robinson: X-RAY DATA BOOKLET, Center for X-Ray Optics and Advanced Light Source, p. 2-21 (Sep. 2009).
2) K. Kobayashi et al.: Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 1005.
3) T. Nagata et al.: Appl. Phys. Lett. **97** (2010) 082902.
4) S. Yang et al.: Phys. Rev. Lett. **104** (2010) 197201.
5) M. Kobata et al.: ANALYTICAL SCIENCES FEBRUARY **26** (2010) 1.
6) S. Ueda et al.: Applied Physics Express **1** (2008) 077003.
7) Y. Yamashita: e-Journal of Surface Science and Nanotechinology **8** (2010).
8) C. Fadley, S. Ueda, and K. Kobayashi, SPring-8 Research Frontiers 2009, p.72-73.
9) A. Grey et al.: Phys. Rev. B **82**, 205116.

分析支援ステーションの５年

―幅広い材料に対応した分析情報の提供とその基盤となる分析技術標準の開発―

ステーション長　田沼 繁夫

１．ステーションの目的

物質・材料の分析技術、分析情報は物質・材料の開発・改良を行うための研究基盤として必要不可欠なものであり、それらのキャラクタリゼーションを行う際の中核技術である。当ステーションはNIMSのすべてのセンター、ステーションと密接に連携して幅広い材料に対応した分析情報の提供、分析技術に関する指導、分析機器の維持・管理を行なっている。また、より信頼性の高い、正確で精密な分析法の開発・整備を目指し、当ステーションの成果を基に分析技術の国際標準化へ向けた取り組みを積極的に進めている。具体的には以下の業務を行っている。

1. 物質・材料評価に関する分析情報の提供（分析の受託，共同研究）
2. 物質・材料の分析に関する技術支援、各種分析機器の維持・管理（ユーザーに対する分析技術の教育）
3. 新しい分析手法の開発・研究（高度分析技術開発）
4. 分析法にかかわる標準・トレーサビリティー確立の推進（分析技術の高精度化・標準化、VAMAS、ISO、JIS 等への参画と普及）

２．活動概要

当ステーションは材料開発の支援的な役割とその評価技術の開発・研究的な要素の２面性を持つために、多くのメンバーは支援と研究の両方の業務を行っている。現場における分析支援と現場で使える実用的な分析法（技術・理論）の開発を進めている。同時に、これらを基礎とした分析技術の標準化を進めている。

カバーする分野は広い意味での「化学分析」全般を目指している。しかし、実際には装置的・人的な制約もあり、次のような業務を３セクション体制で行っている。

1) 化学分析セクション
伝統的な湿式化学分析、無機化学分析（原子吸光法 AAS、ICP 発光法、ガス分析等）。

2) 表面・微小領域分析セクション
表面化学分析（オージェ電子分光法 AES、X線光電子分光法 XPS、超軟X線分析法）、微小領域分析（波長分散型電子線マイクロアナライザー WD-EPMA、走査型電子顕微鏡等 SEM）。

3) X線回折セクション
X線単結晶構造解析、粉末X線回折。

この他、国内の分析に関連した JIS（日本工業規格）の活動や、ISO（International Organization for Standards）や VAMAS（The Versailles Project on Advanced Materials and Standards）といった分析法の国際標準化活動についても積極的に関与し、いくつものプロジェクトを提案し、そのリーダーや国際・国内幹事等として積極的に参画している。

３．研究成果

3-1 化学分析セクション（SH:伊藤 真二）

3-1-1 依頼分析概要

化学分析セクションでは千現地区（主として金属分析）および並木地区（主としてセラミックス分析）において、物質・材料の完全依頼分析並びに共通分析機器・設備の保守に関する業務を行っている。2006～2010 年度の化学分析支援の実績を表１に示す。

表1　第2期中期計画期間における
化学分析支援の延べ元素数

年度	千現[*1]	並木
2006	2,570 (291)	1,192
2007	2,655 (317)	1,929
2008	1,725 (224)	1,203
2009	2,444 (295)	2,298
2010	2,039 (188)	1,267

*1 カッコ内はガス形成元素（H, C, N, O, S）数

表1に示すように、千現地区及び並木地区の依頼分析の延べ元素数はそれぞれ 2,500 および 1,200 程度で推移しているが、並木地区の 2007 年度および2009年度の延べ元素数は大幅に増加し、その 50%近くは、それぞれナノセラミックスセンターおよびMANAからの依頼であった。

依頼分析に持ち込まれる分析試料は材料開発研究の動向を見る上で重要であり、2006年度は軽量高比強度材料であるマグネシウム合金の合金元素および微量不純物元素分析の依頼が多かった。構造用材料の製造プロセスや材料評価に関連する成分分析やガス形成元素分析が減少し、セラミックス粉末、単結晶物質や薄膜等の微少量試料中の主成分から微量不純物分析を行う、分析依頼が増加したのも大きな変化を表している。

2007年度の特徴として、引き続きマグネシウム合金分析が多かった。また、ホイスラー合金および強磁性体薄膜等の微少量試料中の主成分から微量不純物分析が分析対象となってきた。

2008年度は2007年度と同様な材料に加えて、特に“都市鉱山”と呼ばれる希少金属元素の回収実験に関して、全元素定性分析を行った後に定量分析を行う試料が多数あり、かなりの労力・時間を費やした。

2009年度は共同研究分担をしている“極限高純度めっきプロセスによる Cu 配線”に関する研究に関して、ガラス基板上のメッキ膜中の超微量不純物20数元素の定量分析が要望された。試作したTa製マスクを用いるHeグロー放電質量分析法により対応することができた。

中期計画最終2010年度はCo系ホイスラー合金やマグネシウム合金の分析依頼が多くあった。また、生体材料関連で溶液試料も多くあった。特に並木地区では $PbZrTiO_3$ など酸難溶性の試料や数 mg の微少量試料の主成分分析を行う、分析依頼が増加した。

3-1-2 標準化活動

中期計画期間中に行った標準化に関する活動としては、千現地区においては日本鉄鋼連盟・標準化センター標準物質委員会の鉄鋼標準物質（JSS）の製作および認証値の決定に参画した。国内 11 カ所の試験所の分析結果を同委員会で統計処理・審議し、国内外で頒布するJSSの認証値を決定した。5 カ年で行った分析試料数は銑鉄1種、高純度鉄1種、低合金鋼3種、炭素鋼5種、高速度鋼3種、ステンレス鋼1種、炭素分析専用鋼5種、硫黄分析専用鋼4種、微量元素分析用鋼1種、鉄鉱石4種およびガス管理試料4種であった。

並木地区においてはセラミックス協会原料部会分析研究会において、共同実験データを報告すると共に審議に参画し、ファインセラミックス用炭化ケイ素微粉末中の環境影響成分の化学分析方法を定めた日本セラミックス協会規格（JCRS110-2007）を作成した。続いてファインセラミックス用窒化ケイ素微粉末中の環境影響成分の化学分析方法（日本セラミックス協会規格 JCRS111-2008）の作成にも参画した。

これらの標準化活動に参加することで技術の確認やスキルアップに資することができた。

3-1-3 各種分析法の開発・改良

各種の物質・材料の主成分から微量不純物等の分析では湿式化学分析法による前処理をして、ICP 発光分析法、原子吸光分析法、ICP 質量分析法および吸光光度法で定量している。特に、酸難溶性のルチル（TiO_2）単結晶やセラミックス基板等の分析では、テフロン製密閉容器を用いたマイクロウエーブ加熱法によって酸溶液を用いて分解し、ICP 発光分析法または ICP 質量分析法による分析を可能とした。また、この試料分解法は気密性が高く、初期設定の酸溶液量を保てるため、少量溶液定容化が行え、少量試料分析に適用できた。さらに、酸濃度が保たれるため、各種機器分析法に用いる検量線作成用標準溶液との酸濃度差がなく、その影響を無視できる等の理由により、高い分析精度が得られた。また、形態別分析法では鉄鋼中の ppm オーダーの微量ホウ素について酸可溶性・酸不溶性の分別定量を行った。この方法は高度な技術と長時間を必要

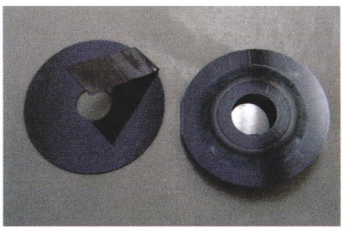


図1 放電前後のダミー陰極(開口径5mmϕ)

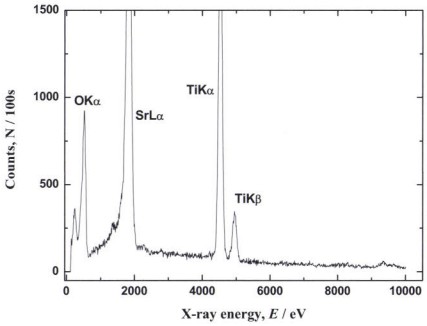


図2 グロー放電痕周囲のX線スペクトル
試料：$SrTiO_3$、Heグロー放電80分

とする蒸留分離/ICP 発光分析法（または、ICP 質量分析法）で行った。

固体試料直接分析において、グロー放電質量分析法（GD-MS）により超難溶性なサイアロン（SiAlON）試料中の微量不純物元素分析を検討した。プレス加工した非導電性試料の前面に5mm 程度の開口のあるタンタル製補助電極（ダミー陰極、図 1 参照）を取り付け、ヘリウムグロー放電によって試料構成元素の高効率なイオン化を達成できた。さらに超難溶性なチタン酸ストロンチウム（$SrTiO_3$）試料および高配向熱分解黒鉛中の微量不純物元素分析にも適用し、良好な結果を得た（図 2 参照）。

また、GD-MS によるガラス基板に電解析出させた高純度 Cu 薄膜の微量不純物分析について検討した。電解析出した試料の前面に 12mmϕ の開口のある、タンタル製補助電極（ダミー陰極）を取り付け、導電 Cu テープでガラス基板に固定した。これにより、ヘリウムグロー放電が少なくとも 20 分程度安定持続し、ビームの調整、質量マーカーの測定などの操作を含めて、20 元素程度の定量分析が行えることを確認した。

さらに、薄膜分析ではファンダメンタル・パラメータ（FP）補正法を用いた蛍光 X 線分析法により、基板上に蒸着させた、厚さ 500nm 程度の Nd-Fe-B 薄膜の合金の組成分析等を行った。組成および膜厚に関しても良好な結果を得た。

3-2 X 線回折セクション（SH：貝瀬 正次）

3-2-1 分析の概要

X 線回折セクションは、それまでの分析ステーションの中にあった金属系分析グループとセラミックス系分析グループの X 線解析部門が独立し、2006 年 4 月に新組織として発足した。並木地区と千現地区にそれぞれ分かれて X 線回折装置を保有しているが、一つのセクションとして機構全体の支援を受け持つことになった。

千現地区には粉末 X 線回折装置 4 台、微小領域専用 X 線回折装置 2 台、そして単結晶ラウエカメラ用 X 線発生装置 1 台ある。並木地区には粉末 X 線回折装置 5 台、ラウエカメラ 1 台、薄膜用 X 線回折装置 1 台そして CCD 型単結晶 X 線回折装置 1 台ある。両地区とも X 線装置の利用方法は原則装置貸しとしているが、CCD 型単結晶 X 線回折装置については、装置管理者による依頼分析を受け付けている。

表 2 に 2006 年度から 2010 年度までの装置利用状況を示す。この結果を見ると、X 線装置 1 台当たり平均で年間 1000 時間以上稼働していることがわかる。しかし、利用時間は 2007 年度までは長かったが、2008 年度からは減少している。この理由は利用者の安全を第一に考え、夜間および休日の装置利用を原則禁止にしたためである。当初、利用者側から反発も出たが、職員のみならず外来研究員の安全はすべてに優先すべきことである。2010 年度は、他の年度に比べ著しく利用件数、利用時間が減少している。これが現在の X 線回折セクションの問題点を表している。それは、装置の老朽化により故障の発生頻度が増して修理に経費と時間がかかり、稼働率が全体として低下していることである。2009 年度に千現地区の粉末 X 線回折装置が 1 台更新されたが、装置の半数以上は 10 年以上も前の装置である。今後の第三期中期計画において、装置の更新が最大の課題であることは間違いない。

表2 年度別支援状況（装置貸し、分析依頼）

	千現地区 装置貸し	並木地区 装置貸し	分析依頼
2006 年度	1550 件、 5400 h	2200 件、 11600 h	23 件
2007 年度	1550 件、 5400 h	2150 件、 11000 h	41 件
2008 年度	1500 件、 4700 h	1600 件、 7000 h	36 件
2009 年度	1800 件、 4800 h	2100 件、 9000 h	44 件
2010 年度	1200 件、 3800 h	1600 件、 7000 h	30 件

2006 年度から分析支援ステーション X 線回折セクションは、装置利用者および分析依頼者に対して研究成果報告書の提出をお願いしている。これは、研究者の研究発表（誌上・口頭）において、X 線回折セクションの支援がどの程度活用されているか調べるためである。それによると、装置利用者及び分析依頼者の 60%以上の研究者が、研究発表に X 線回折セクションの支援を受けて発表していることがわかった。報告書を提出しなかった短期外来研究者を除くと、さらに利用率は高くなるものと思われる。X 線回折による構造解析は、材料研究の基盤であることが今も昔も全く変わらないことを示している。

図3にCCD型単結晶X線回折装置を用いた構造解析の一例を示す。装置管理者が独自の発想で市販の解析ソフトを改良し作成した結果、未知の材料の構造をこれまでより正確・精密に評価できるようになった。高い知識と豊富な測定経験を生かして成し得たものであり、研究者の研究遂行に多大な貢献をしている。

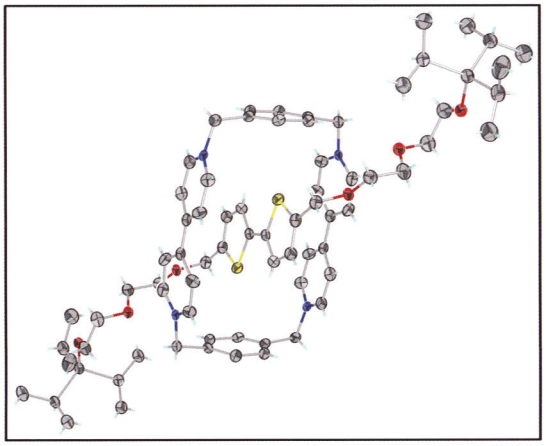


図3 ロタキサン分子のORTEP図　（試料提供：池田太一博士）

3-3 表面・微小領域分析セクション（SH: 荻原 俊弥）

3-3-1 分析の概要

表面・微小領域分析セクションは、2006年4月、第二期中期計画のスタートとともに発足したセクションであり、表面分析・微小領域分析に関わる分析支援、分析基盤技術の研究、分析技術の標準化を3大ミッションとして活動を行ってきた。分析支援では、電子線マイクロアナライザー(EPMA)、X線光電子分光装置(XPS)、オージェ電子分光装置（AES)、走査電子顕微鏡（SEM）などの物理分析装置を用いて依頼分析に対する高度分析情報の提供とこれら分析機器の維持・管理を主な業務として行ってきた。分析基盤技術の研究では、開発された新しい物質・材料の分析法の確立と社会ニーズに対応した評価法の研究開発に取り組んだ。そして、分析技術の標準化については確立された分析法や分析に関わる基盤技術を整備するため，JISの活動やISO、VAMASといった国際標準化活動に参画した。以下にこれらに関する内容を述べる。

3-3-2 分析支援の概要

2006年4月の発足当初、当セクションでは透過電子顕微鏡（TEM）4台、フォーカスドイオンビーム装置（FIB）2台、超軟X線分光分析装置（USXMA）1台、SEM 6台、EPMA 3台、XPS 1台、AES 1台を管理していたが、2008年4月に電子顕微鏡クラスターが設立されたことに伴い、TEMおよびFIBの管理はそちらに移行された。その後、2009年度には高分解能SEM（日立 SU-8000）とクロスセクションポリッシャー（日本電子 SM-09002）が導入された。2009年度の分析支援件数は、依頼分析については EPMA：48件、XPS：51件、AES：6件（装置利用は10件)、SEM：11件であり、装置利用支援に関するSEMの利用は1148件であった。

3-3-3 分析基盤技術の開発

(1) 超軟X線分光分析装置の実用化

第1期の後半で開発した超軟X線分光分析装置（USXMA）の実用化に向けた検討に取り組んだ。本装置を用いて、40 eV 以上の領域の超軟X線の高分解計測法について調べ、実試料分析の最適条件を明らかにすることにより、3次元非破壊化学結合状態分析の可能性について検討した。まず、Alの標準試料でAl-L特性X線のエネルギー分解能を評価した。さらに、実用材料の状態分析の可能性を評価するために、分析試料としてAl-Cu接合界面を用い、金属間化合物として、θ、ηおよびγ相のAl-L特性X線を測定し評価した。すべての測定条件は電子線加速電圧 10kV、ビーム電流 3.7×10^{-7}A である。図4に開発したUSXMAで収集したAl-L2,3特性X線のスペクトルを示す。

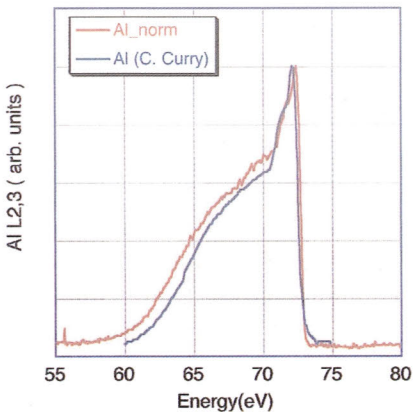


図4 Al試料のAl-L線のピークプロファイル

青で示したC. Curry[1)]のデータよりも微細構造が鮮明に観察されている。フェルミ端の立ち上がりで比較してみると、C. Curryのデータの0.9eVに対して0.6eVと明らかに我々の測定結

果は高分解能であることを示している。

図5にAl-Cu接合界面に生成したθ、ηおよびγ相のAl-L特性X線を示す。金属間化合物相とAl標準試料から得られたAl-L特性X線では明らかに形状が異なっている。すなわちAl標準試料のスペクトルはピークが1つであるのに対して、化合物ではスペクトルのピークが2つとなっており、さらにそれらのピーク強度比も化合物ごとに異なっている様子が観察された。したがって、超軟X線分光は対象とする元素の直上の最外殻電子の情報を与えるために、金属間化合物等の従来の手法では評価の難しい材料の状態分析に最適であると考えられる。

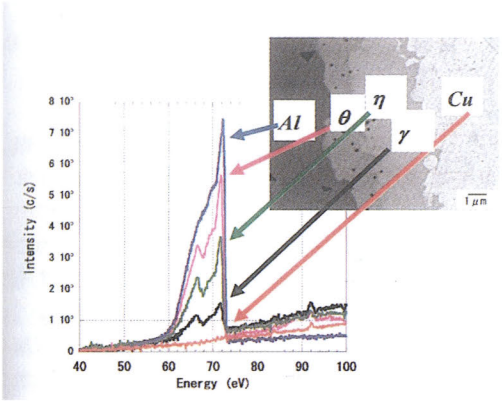


図5 Al-Cu金属間化合物相のAl-L線のピークプロファイルの化合物相による変化

(2) 精密角度分解計測法の開発と Si/Ge デルタドープ多層膜の分析への応用

固体表層部に存在する元素の3次元非破壊分析を実用的な分解能で測定可能な計測法について検討するために、弾性散乱電子の精密角度分解計測用傾斜試料ホルダーの試作を行った。この計測法では入射電子の角度を一定に保ち、弾性散乱電子の脱出角度を可変とするため、傾斜試料ホルダーと試料回転機構を組み合わせた弾性散乱電子の計測システムである。試作した傾斜試料ホルダーは土台となるベースとベース中央にセットされるブロックから構成され、ブロックはベースに対して45度傾斜した状態である。この45度傾斜試料ホルダーを用いることにより電子の入射角度を一定に保ったまま、脱出角度を自由に変えて、弾性散乱電子を計測することが可能である。

この精密角度分解法において、AES信号の強度を上げるために電子線入射角度を試料法線から85度以上とする傾斜試料ホルダーを作製し、

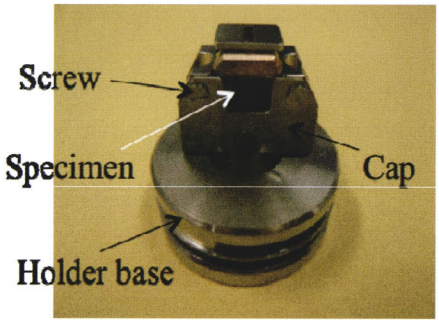


図6 85度高傾斜試料ホルダー

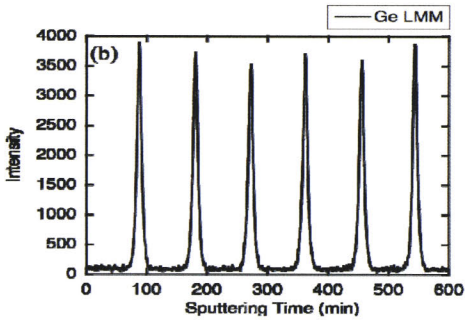


図7 Geデルタドープ層のデプスプロファイル

オージェ深さ方向分析によるGeデルタドープ層の検出について検討した。作製した試料ホルダーを図6に示す。分析結果を図7に示す。図7より、Ge-LMMはGeの単層構造を反映した深さ分布を明瞭にとらえている。電子線の入射角度を高角度にしたため、試料面に対して5度以下の浅い角度で電子が入射し、これによりオージェ電子の発生領域が電子のIMFP以下に押さえられるため、バックグランド強度が大幅に減少したことが主因であると考察している。

4.今後の研究動向

最初に述べたように、機構内における物質・材料研究におけるキャラクタリゼーションに必要不可欠な分析情報を提供するとともに、材料分析法・評価法の開発や標準化を積極的に行い、NIMS外（国内外）に対しても分析技術情報を幅広く提供することを分析ステーションは目的としている。

材料のキャラクタリゼーションに必要な分析情報として、

- 物質・材料を構成する主成分元素その種類と組成およびその3次元的な分布
- 共存する微量・超微量成分の定性・定量分析およびその存在状態と分布

・表面・界面における原子や分子の状態（元素分布、化学状態、電子状態など）

等があげられる。FE-EPMA、超軟X線分光装置、TOF-SIMS や He-GDMS 等の新規装置の導入・開発や分析法の開発・改良（超高深さ分解能 AES）で少しでも目標に近づくことを考えている。しかし、物質・材料開発の高度化に伴い、さらなる分析法の高感度化、高精度化、高速化が必要である。さらに高位標準物質作製・評価およびその普及に関連して分析値の信頼性や SI トレーサビリティーがますます重要になると予想される。その意味では未だ不十分であり、知的基盤としての化学分析法・計測法に関する継続的な研究や標準化を行うと共にシミュレーション技術の活用も今後は検討する必要がある。

4-1 化学分析

2011年度は化学分析千現地区の研究業務員3名が継続勤務し、機構内のみならず、標準化関連の業務も遂行することが可能であるが、この状態は従前と変わらず、技術の伝承をするべく、人員の補充が不可欠である。

これらの情勢を鑑み、2010年度には微小部蛍光X線分析装置を導入し、当該装置のユーザー解放のための講習会を行ってきた。今後は高い精確さを必要とする分析以外は、このようなユーザー利用による化学分析支援を導入しなければ成り立たないと思われる。ICP 発光分析装置のユーザー解放についても、試料分解で使用する試薬、標準溶液およびビーカー、フラスコ、ピペットなど器具の管理や操作の安全性確保など、種々検討する必要がある。

今後は千現地区では、金属分析の経験が豊富な人員が補充されない限り、依頼分析はガス分析および固体試料分析のみとなる公算が強い。金属分析については、育成・指導している派遣職員による比較的簡易な ICP 発光分析で対応できるもの以外は外注してもらう等の方法を検討する。必要であれば、ユーザーへの試料分解等の化学操作の教育を別途考える。

同様に並木地区では 2010 年度まで定年制職員2名で対応し、機構内の完全依頼分析と共に機構外の標準化関連の業務について毎年着実に実績を積み上げてきたが、2011 年度からは 1 名が千現地区に移動するため、効率的な業務を図る必要がある。機構内の完全依頼分析については試料を限定し、時間を要する分析法は極力避ける。ICP 発光分析装置など適宜ユーザー解放して負担の軽減を図ることを検討するが、千現地区と同様な問題を含む。また、機構外の標準化関連業務は縮小する。今後、総合研究棟の完成に伴い、化学分析支援は、一段と増加すると推測され、外注も視野に入れながら総合的に考えて行かなければならない。

4-2 X線回折

今後ともX線回折セクションは、研究の基盤である構造解析実験を支援するため、X線回折装置を効率良く管理運営し、材料開発研究に寄与していくことを目指す。

4-3 表面・微小領域分析

従来からの表面分析手法である AES、XPS に加えて、有機材料等の表面分析が可能である TOF-SIMS を拡充し、総合的な表面・界面分析を目指す。さらに、電子線励起超軟X線分光装置および EPMA では状態分析より微小な分析を目指して、シミュレーションと一体化した運用を考える。

一方、標準化については、ISO、VAMAS では TOF-SIMS、XPS、AES、EPMA については国際幹事やエクスパートなどとして積極的に関与し、より精確でより使いやすい標準規格作成を目指す。

参考文献

1) Derek J. Fabian Ed., “SOFT X-RAY BAND SPECTRA” Academic Pres. (1968)

国際ナノアーキテクトニクス研究拠点
（MANA）

MANA のあゆみ

―人類の未来を支える材料開発の新パラダイムを拓く（ナノアーキテクトニクス）―

拠点長　青野 正和

1．はじめに（MANA とはなにか）

文部科学省は、世界の優れた研究者がぜひ参加したいと願う、世界トップレベルの研究水準と魅力的な研究環境をあわせもつ新しいタイプの研究拠点をいくつか形成し、そこに優れた研究者が集まり協力しあう場をつくり、科学と技術の研究を飛躍的に促進する目的から、2007 年に「世界トップレベル研究拠点形成促進事業」（WPI プログラム）を発足した。私どもの「国際ナノアーキテクトニクス研究拠点」(MANA) は、この WPI プログラムによって選ばれた 5 つの研究拠点の一つである（6 つ目の研究拠点が 2010 年に新設された）。MANA はその重責を果たすとともに、大学以外に設けられた唯一の WPI 研究拠点としての立場を生かし、ユニークな運営を試みている。すなわち、外国人研究者の割合が半数以上という著しい国際化を達成するとともに、若手研究者の育成、融合研究の促進などに特別の力を注いでいる。

21 世紀の人類はこれまでに経験したことのない深刻な状況に直面している。エネルギー、資源、食糧、水、情報通信、輸送、医薬、治療などにかかわる爆発的な需要の増大とそれが生み出す多くの問題が、限られた地球の環境を脅かしつつある。これを乗り越えるには、さまざまな技術イノベーションが必要不可欠であるが、それは「もの」（材料）と「ちえ」（科学）の高度な融合 によって実現される。私どもの MANA は、そのような技術イノ ベーションに積極的な貢献をすべく設立された。とくに「もの」（材料）の開発に重点を置き、そのために、最近の四半世紀に目覚ましい発展を遂げたナノテクノロジーを有効に利用するだけでなく、むしろ従来のナノテクノロジーを革新して、材料開発に新しいパラダイムを拓こうとしている。私たちはそれを「ナノアーキテクトニクス」（nanoarchitectonics）の語で表現し、それに必要な各種のキーテクノロジーを開拓することによって、革新的な新材料の開発に挑戦している。

2．MANA の研究の方向、目標、ミッション

最近の四半世紀にナノテクノロジーが目覚ましい発展をとげ、それは材料開発の方法論の重要な柱となったが、ナノテクノロジーがその真価を発揮するためには、さらに革新が必要である。その革新とは、ナノスケールの世界を「分析的」に見るこれまでの視点から、ナノスケールの構造要素が互いに連携して単独では見せなかった新機能を発現することに目を向けた「総合的」な視点へ目を転じ、それに必要なキーテクノロジーを再構築することである。MANA ではその革新を「ナノアーキテクトニクス」の語で表現している。

我々は、このナノアーキテクトニクスの実現を、5 つのキーテクノロジーすなわち i) 制御された自己組織化、ii) 化学的ナノ構造操作、iii) 外場を利用した材料制御、iv) 新しい原子・分子操作、v) 理論的モデル化・設計、の再構築によって進めている。そして、このナノアーキテクトニクスを駆使して、各種の革新的な新材料の開発を 1) ナノマテリアル、2) ナノシステム、3) ナノグリーン、4) ナノバイオの 4 つの研究分野において進めている（図 1）。



図1 ナノアーキテクトニクスと4研究分野

3．MANA の組織構成とその特徴

MANA は 2007 年の発足当時はキーテクノロジー別の研究分野体制をとっていたが、翌 2008 年から目的別のナノマテリアル、ナノシステム、ナノグリーン、ナノバイオの 4 分野体制に移行して、現在に至っている（図 2）。

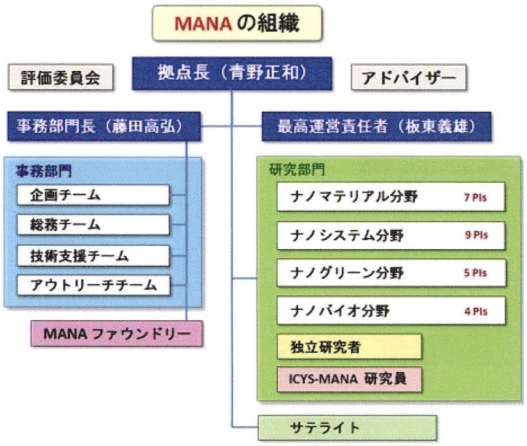


図2 MANAの組織

MANA の人員構成を図 3 に示す（2010 年 9 月現在）。それが示すように、研究者における外国人研究者の割合は 56 %で、我が国におけるトップクラスの国際性をもった研究拠点となった。

2010 年 9 月 1 日現在

種　別	人　数	外国籍	女　性
主任研究者（NIMS）	21	5	1
主任研究者（サテライト）	7	4	0
MANA 研究者	44	7	5
独立研究者	14	3	1
ICYS-MANA 研究員	16	10	1
MANA リサーチアソシエイト	63	56	19
大学院生	26	22	6
事務・技術職員	35	1	21
総　計	226	108	54

外国籍研究者比率：56%

図3 MANAの人員構成

MANA の研究を主体として遂行するのは 20 数名の主任研究者（Principal Investigator; PI）とその共同研究者である。PI は、発足時から流動的に変更しており、2010 年 9 月の時点では図 4 に示した 28 名であった。

MANA はまた若い研究リーダーの育成に力を注いでおり、そのために独立研究者の制度を設けている。彼らは特別に選考された 30 歳代以下の十数名の優れた研究者で、研究の予算やスペースについて特別の配慮を受ける。

また、より若い研究者の育成のために、特別



図4 MANAの主任研究者（PI）

に選ばれた優れた十数名のポスドク研究員の制度（ICYS-MANA 制度と呼ばれている）を設けている。

MANA のもう一つの特徴として、研究サテライトを国内に 2 つ（筑波大学、東京理科大学）、国外に 4 つ（英国ケンブリッジ大学、米国 UCLA、米国ジョージア工科大学、フランス CNRS- CEMES）置き、グローバルな研究活動を活発に展開していることがある（図 5）。

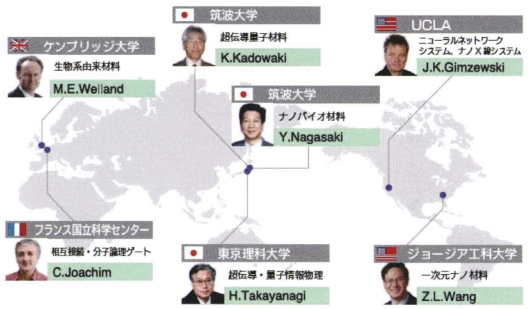


図5 MANAの研究サテライト

さらに、MANA は 2 人のノーベル賞受賞者を含む 5 名の優れたアドバイザー、ならびに 10 名の優れた研究者からなる評価委員会を独自に置き、常に適切なアドバイスやコメントを受けている。

上で述べた国際性がきわめて豊かな研究環境が実現できた裏には、全員が英語に堪能である事務部門および研究支援部門を実現したことがあったことを述べておく。

4．MANA の研究成果

4 研究分野 すなわちナノマテリアル、ナノシステム、ナノグリーン、ナノバイオ 分野のそれぞれの研究成果を以下 4 頁にわたって記す。

4-1 ナノマテリアル分野の研究成果

本分野ではナノメートル領域のサイズ、形状に由来して現れる新機能、現象を求めて、有機～無機の様々なナノスケール物質を創製すること、さらにはケミカルな駆動力を活用して、これらをナノレベルで組織化、異種物質と複合化することにより（ソフト・ナノアーキテクトニクス）、次世代エレクトロニクス、環境・エネルギー分野に役立つことが期待される新材料、新技術の創出を目指して研究を推進した。代表的な成果について以下に示す。

1 次元ナノ物質に関しては、高純度 BN ナノチューブの大量合成法を確立するとともに、ZnO, ZnS, CdS, Si などの半導体ナノチューブ、ナノロッドなどの合成を達成した（図 6）。

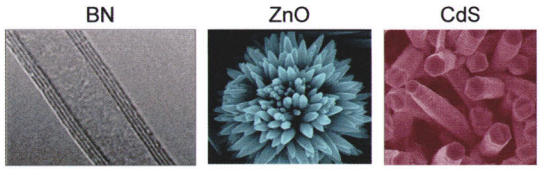


図6 合成された代表的1次元ナノ物質

また TEM とプローブ顕微鏡を組み合わせた先端的ナノ解析技術を駆使して、ナノチューブ 1 本の物性測定を行い、チューブの湾曲によって電気的特性が変化することなど、これまで知られていなかった特性や現象を見出した。図 7 はその一例として電気的制御により多層カーボンナノチューブがナノのピペットとして機能する様子を示したデータである。すなわち CuI を内包したカーボンナノチューブと Au 電極間に電圧を印加することにより、10^{-12} g という極微量単位で CuI をチューブ内から取り出せることを初めて示した。

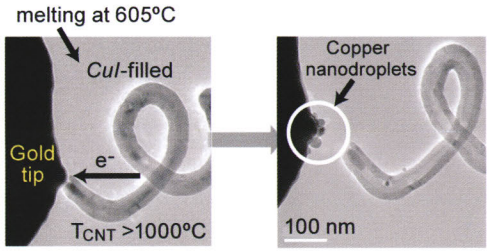


図7 カーボンナノチューブナノピペット

2 次元物質については、層状酸化物、水酸化物をソフト化学的に単層剥離することにより、分子レベルの薄さ、マイクロメートルレンジの横サイズを特徴とする様々なナノシートを創製し、組成、構造に依存して多様な機能を発現することを明らかにした。図 8 は Ti サイトに磁性元素を置換した酸化物ナノシートの合成例であり、置換量のみならず、Co, Fe を同時に置換するなど、多様な組成のナノシートが合成できることを示した。得られたナノシートは透明磁石として機能し、特に Co, Fe 共置換酸化チタンナノシートは紫外～可視の広い波長域にわたって 10^5 deg cm^{-1} を超える巨大な磁気光学特性を示すことを見出した。

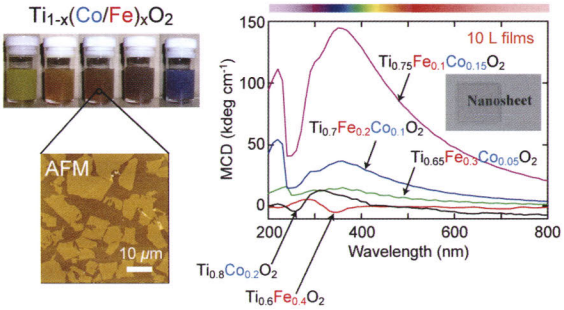


図8 強磁性ナノシート

またナノシートが液媒体中に単分散したコロイドであることを利用して、交互吸着法やラングミュア・ブロジェット法をベースとしたプロセスを適用することにより、ナノシートをレイヤーバイレイヤー累積して、多層ナノ薄膜や超格子薄膜を形成できることを示した。得られたナノシート膜はナノシートの特性、膜構造に依存して誘電、光触媒、光電変換など様々な機能を発現することを明らかにした。

さらに有機材料をベースとした研究開発についても、主に超分子的視点での材料創製を進め、多くの成果が得られた。例えば分子認識能を狙って両親媒性の配位子分子を設計して合成し、これを水面上で集合させてナノ薄膜を形成した。手動操作で得られた薄膜にかかる表面圧力を変化させることにより（図 9）、構造が類似した 2 種類の有機分子（図中）に対する認識能を制御できるという興味深い挙動を見出した。

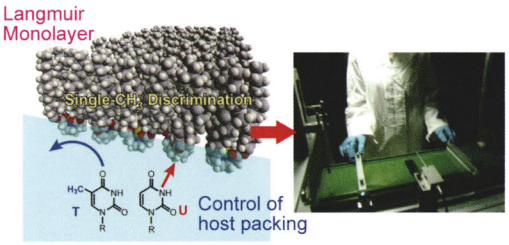


図9 手動操作による分子認識能の制御

4-2 ナノシステム分野の研究成果

a) 革新的なデバイスの開拓への挑戦

今日のコンピューター技術を支えている半導体“CMOS デバイス”に限界が見えてきた現在、“CMOS デバイスを超える”革新的なデバイスの開発が不可欠である。それなくしては、21 世紀の超巨大容量の情報通信を実現することはできない。超微細（原子・分子スケール）、超高速（量子情報処理を含む）、省電力（超伝導デバイスを含む）などをキーワードとして、原子スイッチ、分子デバイス、超伝導量子情報デバイス、無機・有機複合デバイス、グラフェン・デバイス、さらには太陽光を有効に利用するナノアンテナ集合デバイスなどについて、基礎から応用にわたる研究を進めた（図 10）。

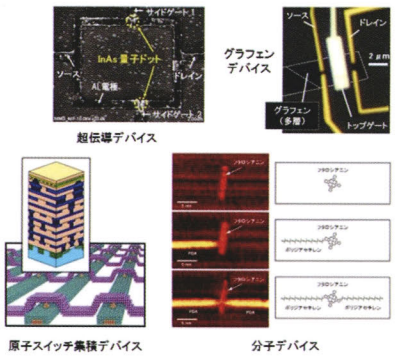


図10 革新的デバイスの開拓

b) 脳神経網的な計算回路のための材料開発

今日のコンピューターは目覚ましい発展をとげ、情報通信に革命がもたらされたが、プログラムにしたがって演算記憶を実行する今日のフォン・ノイマン型コンピューターのアルゴリズムは、半世紀の歴史を経て革新が求められている。脳のようにプログラムなしで創発的に演算記憶するコンピューターを、既存のデバイスの組み合わせやソフトウエアーなどに頼らず、ナノスケールの物質/材料だけからなるシステムによって実現することは可能だろうか。その新しい試みにナノアーキテクトニクスの概念を駆使して挑戦した（図 11）。

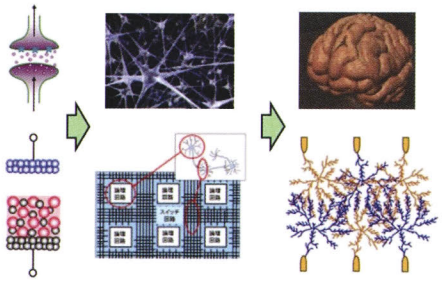


図11 脳神経網的な計算回路の開発に向けて

c) ナノシステムの理論科学

ナノアーキテクトニクスにおいては、ナノシステムの特異な新機能を理論的に正しく解釈すること、また新しい機能をもつナノシステムを理論的に開拓すること、この 2 つの側面の理論的研究がきわめて重要である。我々は第一原理計算によるさまざまなナノ機能の解析、新しい量子物理学的現象の予言などを行なってきた（図 12）。

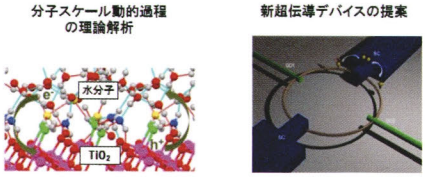


図12 ナノシステム機能の理論的探索

d) ナノシステム新計測法の開発

今日のナノテクノロジーの発展が走査トンネル顕微鏡（STM）の発明をきっかけとしてもたらされたように、ナノテクノロジーの将来の発展も新しい計測法の不断の開発なくしては実現できない。とくにナノアーキテクトニクスにおいてその重要性は著しい。世界に先駆けて多探針走査トンネル顕微鏡（STM）を開発した実績をもとに、操作性がきわめてよい 4 探針原子間力顕微鏡（AFM）を実現するとともに、ナノスケールの高空間分解能をもつ単分子検出法、超並列の高感度分子検出法、新しいナノ磁性計測法などを開発した（図 13）。

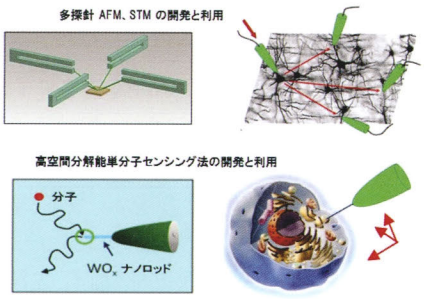


図13 多探針走査プローブ法などの開発

4-3 ナノグリーン分野の研究成果

ナノグリーン分野は 2008 年 10 月に MANA の元々のメンバーであった葉 PI、新たに NIMS に所属した韓 PI に加えて、サテライト PI の魚崎（北大）、冨重（筑波大）の 4 名で、太陽エネルギーの燃料（光触媒＝葉、光電気化学＝魚崎）および電気（色素増感太陽電池＝韓）、燃料から電気（燃料電池触媒＝魚崎）、さらにバイオマスの燃料および有用物質（バイオマス変換触媒＝冨重）への高効率変換を目指してスタートした。

その後、イタリアより Travelsa PI（固体酸化物燃料電池）、NIMS より高田 PI（二次電池）、および MANA ナノマテリアル分野より Yaghi サテライト（UCLA）PI（分子配列基盤）が参画し、魚崎がサテライト PI から専任の PI となった。一方、冨重サテライト PI が転出し、2011 年 3 月末現在当分野は 5 名の PI と 1 名のサテライト PI で構成されており、太陽から電気と燃料および燃料から電気への変換、と電力貯蔵に関する基盤的研究を行っている。いずれの場合も界面での反応制御が鍵であり、そのためには原子・分子を固体表面の所望の位置に構造を制御して配列させる手法が不可欠である。つまり、本分野では**表面ナノアーキテクトニクス**を共通概念として研究を展開している（図 14）。以下代表的成果を示す。

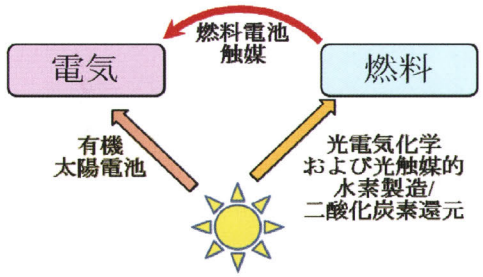


図14 ナノグリーン分野の現在の研究方向

a) 光エネルギー変換

色素増感太陽電池、光触媒、および光電気化学の各分野において、先導的成果を上げた。近赤外領域領域での高い量子収率を示す色素増感太陽電池太陽電池用色素の開発 [1]、可視光照射下での高い水の酸化能力を持つ新規光触媒 (Ag_3PO_4)[2] および二酸化炭素の還元能力を持つメゾポーラス $ZnGa_2O_4$[3] の室温合成法を開発した。また、シリコン表面に電子移動機能を持つ分子層と触媒機能を持つ白金錯体を多層集積することによる光電気化学的水素発生の高効率化 [4]と金表面にポルフィリン（光励起）－フェロセン（電子移動）結合分子をチオールを介して固定し、その上に金ナノ粒子を表面固定することによって、近赤外領域での光アンテナとして機能させ、可視光誘起電子移動の効率向上に成功した [5]。

b) 化学エネルギーの変換と貯蔵

表面ナノアーキテクトニクスに基づき、物理的・化学的手法を駆使して、燃料電池関連機能性物質相の創製を行っている。具体的にはパルスレーザー析出法により、高い特性を示す固体酸化物燃料電池用電解質 [6]およびリチウムイオン電池用カソード [7]と電解質 [8]の成長に成功した。また、燃料電池用電極触媒の自在合成を目指した金属－有機物アレイの固相合成法 [9]および多核金属錯体を原料とする合金触媒調製法 [10]を確立した。

c) 新規界面計測法の開発

表面ナノアーキテクトニクスの具現化に不可欠なその場界面構造決定法の開発を進めている。

参考文献

1) S. Gao, A. Islam, Y. Numata, and L. Han: Appl. Phys. Exp. **3** (2010) 062301.
2) S. Yan, S. Ouyang, J. Gao, M. Yang, J. Feng, X. Fan, L. Wan, Z. Li, J. Ye, Y. Zhou and Z. Zou: Angew. Chem. **49** (2010) 6400.
3) Z. Yi, J. Ye, N. Kikugawa, T. Kako, S. Ouyang, H. Stuart-Williams, H. Yang, J. Cao, W. Luo, Z. Li, Y. Liu, and R. L. Withers: Nature Mat. **9** (2010) 559.
4) T. Masuda, K. Shimazu, and K Uosaki: J. Phys. Chem. C **112** (2008) 10923.
5) K. Ikeda, K. Takahashi, T. Masuda, and K. Uosaki.: Angew. Chem. Int. Ed. **50** (2011) 1280 (Highlighted in the frontispiece).
6) D. Pergolesi, E. Fabbri, A. D'Epifanio, E. Di Bartolomeo, A. Tebano, S. Sanna, S. Licoccia, G. Balestrino, and E. Traversa: Nature Mat. **9** (2010) 846.
7) T. Ohnishi and K. Takada: Appl. Phys. Exp. **4** (2011) 025501.
8) T. Ohnishi, B. T. Hang, X. X. Xu, M. Osada, and K. Takada: J. Mat. Res. **25** (2010) 1886.
9) P. Vairaprakash, H. Ueki, K. Tashiro, and O. M. Yaghi: J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 759 (Highlighted in C&EN **89** (2011) 8).
10) H. Uehara, Y. Okawa, Y. Sasaki and K. Uosaki: Chem. Lett. **38** (2009)148.

4-4 ナノバイオ分野の成果

配向連通多孔質ヒドロキシアパタイトからなる人工骨が開発された。生体骨のナノ、マイクロ構造を模倣し、なおかつ氷をテンプレートとして連通孔を効果的に構築しており、2009年に厚生労働省薬事承認を取得し商品化された。このテーマはさらに生体骨を模倣したヒドロキシアパタイトーコラーゲンのハイブリッド材料へ展開されている（図15）。

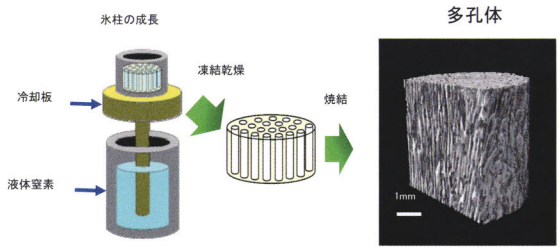


図15 連通孔を有するヒドロキシアパタイトからなる人工骨

また、再狭窄を効果的に防ぐ薬物放出型ステントの開発研究も生体材料システム化グループで行われた。心筋梗塞の原因となる冠動脈の狭窄を改善するのに、ステントを用いた治療が効果的である。しかし、血管を拡張後も再狭窄が問題となることが多く、ステント留置部の組織の肥厚を抑制する必要がある。

そこで、肥厚化を抑制する薬剤を徐放し、さらにステントの生体組織適合性を改善した材料開発が成功した。健常の血管の表面と見間違うほどの組織が安定に形成されることが確認され、長期間にわたって再狭窄を抑制することが動物実験で実証された。

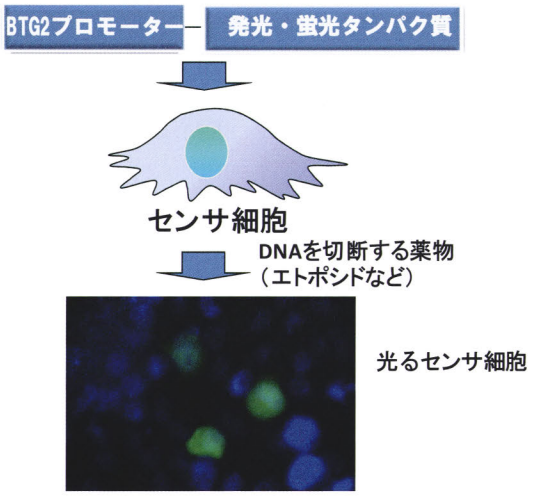


図16 センサー細胞が微量薬物を検知して発光する様子

一方、先端医療材料グループでは、細胞機能を直接コントロールして、センサー細胞が作られた。（図16）。細胞は大変秩序立った機能を発揮するいわば超精密機能ユニットである。大変敏感に環境変化をキャッチできる事ができることから環境変化に応答して蛍光発光するタンパク質を発現する遺伝子を組み込んだセンサー細胞が作られた。この細胞は、周りの環境変化によって細胞が発光することから、薬物やナノ材料の毒性試験には好適である。

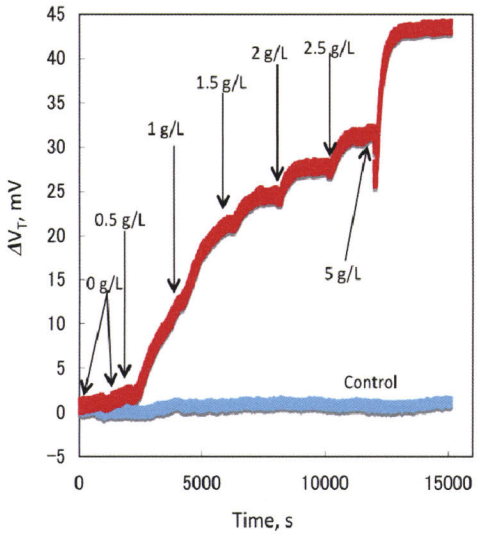


図17 フェニルボロン酸誘導体を用いたグルコース濃度測定バイオトランジスタ

デバイスの構築においては、糖分子を特異的に捉える機能性分子としてフェニルボロン酸化合物を利用してトランジスタのゲート表面にナノ構造を構築し、糖分子の反応場を創製した。刺激応答性高分子の体積相転移に伴うゲルの誘電率変化を利用して、中性分子であるグルコースを検出するバイオトランジスタを提案し、動作原理を確認した高分子を用いた研究においても大きな成果が得られた（図17）。

第三期でのナノバイオ領域では、自己の持つ自然治癒力を高め、病的部位を治していくという発想に基づき、細胞を用いず、材料そのものが半持続的に生体組織治癒効果を促す“マテリアルセラピー”を可能にする材料創出を目指す。ナノアーキテクトニクスに基づいて合目的な材料設計を行い、材料自身がが主役となる検査、診断、治療システムの構築を進めていく。

MANA における研究のあゆみ

―新規無機系ナノスケール物質の創製と評価―

主任研究者　板東 義雄

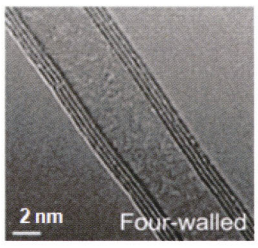
1．目的・課題

ナノアーキテクトニクスの要素技術である化学的ナノ構造操作を用いて、無機系の新規なナノチューブやナノワイヤー等のナノスケール物質を探索・創製し、革新的な電磁気的・熱的・光学的性質の新機能の発現を目指す。特に、BN ナノチューブの持つ優れた絶縁性や高熱伝導性を活かして、ポリマーとのナノコンポジット膜を創製し、IC 等の放熱基板への応用の展開を図る。また、ZnS や ZnO などのワイドギャップ半導体ナノワイヤーの高純度合成法を開発し、紫外線センサー（320~400nm の波長領域）や電界放射材料への応用展開を目指す。

2．研究成果

2-1 絶縁性高熱伝導体の創製

炭素を出発原料に用いないカーボンフリーな CVD 法を開発し、直径が約 20~50nm で長さが数ミクロンの BN ナノチューブを高純度・大量合成に成功した[1]。さらに、MgO の代わりに、低融点の Li_2O を触媒として用いると、図 1（左）のような 4 層から成る小口径の BN ナノチューブ（直径約 10nm 以下）が合成できることが明らかとなった。高含有量（約 30wt%以上）の BN ナノチューブをポリマーに添加・分散する新規なプロセッシング法を開発し、ポリスチレンなどの 4 種類のポリマーとのナノコンポジット膜を創製した。ポリマー単独に比べて、ナノコンポジットの熱伝導率は最大で約 20 倍も増大することが明らかになった（図 1 右）[2]。



熱伝導率 / ポリマー	ポリマー単独 (W/mK)	ポリマーナノコンポジット膜 (W/mK)	拡大
PVB	0.24 ± 0.03	1.81 ± 0.08	7.5
PS	0.18 ± 0.01	3.61 ± 0.21	20.1
PMMA	0.15 ± 0.03	3.16 ± 0.26	21.1
PEVA	0.17 ± 0.04	2.50 ± 0.05	14.7

図1 小口径BNナノチューブ（左）とポリマー・ナノコンポジット膜の熱伝導率（右）

2-2 BN グラフェン

BN ナノチューブをポリマーに包含し、アルゴンイオンによるプラズマエッチングにより、チューブ壁を開口させることにより BN ナノシートを創成することに成功した。グラフェンに対比して、単層の BN ナノシートを BN グラフェンと命名した。BN グラフェンの IV－特性を測定すると、BN ナノチューブの絶縁体から半導体に特性を変化させることが明らかとなった[3]（図 2）。

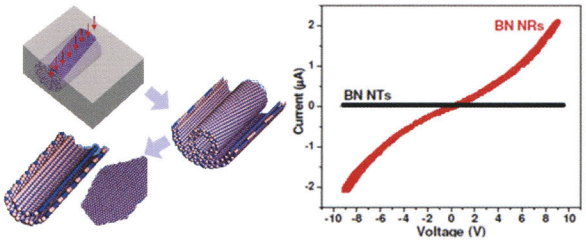


図2 プラズマエッチングによるBNグラフェンの創製（左）とIV-特性（右）．絶縁体から半導体に変化

3．今後の研究動向

無機系のナノスケール状物質はバルクにない優れた特性を持ち、新物質探索の宝の山である。新規ナノチューブやナノワイヤーに元素ドーピング、コアセル化、コンポジット化などの高度なケミカルプロセッシング技術を施すことにより、多機能で且つ優れた特性を持つ新材料の創出や新デバイスの創製が期待できる。当該グループの持つ高度な TEM 観察技術の強みを巧みに用いて、省エネルギーや省資源に対応した革新的な新材料の創出を目指したい。

参考文献

1) C.Zhi, Y.Bando et al: Mater. Sci & Eng. R-Reports: 60 (2010) 92.
2) C.Zhi, Y.Bando et al: Adv. Funct. Mater. 19 (2009) 1.
3) H.Zeng, Y.Bando et al: Nano Letter, 10 (2010) 5049.

MANAにおける研究のあゆみ

—2次元ナノシートの創製と機能開拓—

主任研究者　佐々木 高義

1．目的・課題

本研究では層状化合物を層1枚にまでばらばらに剥離するというユニークなプロセスにより、厚さ1ナノメートル前後のセラミックス系ナノシートを合成するとともに、得られたナノシートをビルディングブロックとして集積化、複合化することにより、多彩なナノ構造材料を創製し、次世代エレクトロニクス、環境・エネルギー関連技術に役立つ新機能、応用を創出することを目標とした。

2．研究成果

2-1 機能性ナノシートの創製

各種層状遷移金属酸化物を合成し、層間に嵩高い4級アンモニウムイオンをインターカレーションすることで単層剥離して、多様なナノシートを合成した。得られたナノシートは組成、構造に依存して多彩な機能を示すことが明らかになった。例えばTiサイトを磁性元素で置換した酸化物ナノシート $Ti_{1-x}M_xO_2$ (M = Co, Fe, Mn) は巨大な磁気光学効果を示すことを突き止めた。またペロブスカイト構造を持つNb, Ta系酸化物ナノシートを合成し、組成のチューニングにより、誘電機能や蛍光特性を付与できることを示した[1]（図1左）。

一方、酸化物ナノシートと反対の正電荷を帯びたナノシートの前駆体として、陰イオン交換性の層状ホストに着目し、均一沈殿法や独自に開発したトポタクティック酸化法を駆使して、遷移金属から構成される新規層状複水酸化物や、新物質である層状希土類水酸化物の合成に成功した。これら化合物の層間を修飾した後、ホルムアミドなどの適切な溶媒で処理することにより、新規水酸化物ナノシート（図1右）を合成した[2]。

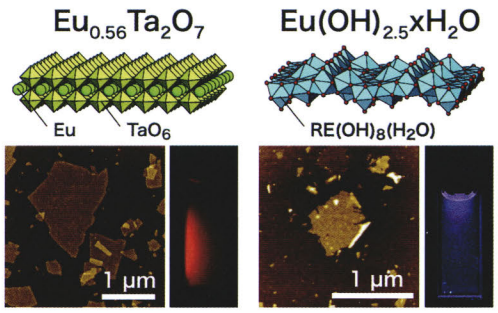


図1 蛍光特性を示すペロブスカイト型酸化物ナノシートと希土類水酸化物ナノシート．AFM像と紫外光照射による発光

2-2 機能開拓と応用展開

ナノシートがユニークな2次元機能ブロックとして液媒体中に分散したコロイドとして得られることを利用して、静電的自己組織化法やラングミュア・ブロジェット法を適用してレイヤーバイレイヤー累積できることを明らかにした。その結果、ナノシートの厚み単位での精密なナノ構造の制御が可能となり、これらの特徴を活かして形成されるナノ薄膜、界面を活用した機能開発を行った。代表例としてはペロブスカイト型 $Ca_2Nb_3O_{10}$ ナノシート膜が厚さ5〜20 nmの極薄領域でも非常に優れた誘電、絶縁機能を示すことを見出した[3]。観測された200を超える比誘電率は、他の誘電体の性能を大幅に上回る値であり、電子機器のさらなる高性能化、軽量化、小型化のために強く求められているナノレベルの薄さで機能する次世代 High-k 材料として有望であることが明らかになった。

3．今後の研究動向

グラフェンの大ブレークに見られるように2次元ナノ状態は斬新な材料機能を産み出す魅力に富んだ舞台である。層状化合物には多種多様な物質が知られており、今後も様々な機能を持ったナノシートの合成が期待される。さらにこれらをナノレベルで配列制御して、集積化、複合化するプロセスには無限と言ってよい可能性があり、これを用いた機能開拓、応用開発を目指す研究はさらに活性化していくと予想される。

参考文献

1) T. C. Ozawa, K. Fukuda, K. Akatsuka, Y. Ebina, T. Sasaki, K. Kurashima, K. Kosuda: J. Phys. Chem. C 112 (2008) 1312.
2) R. Ma, K. Takada, K. Fukuda, N. Iyi, Y. Bando, T. Sasaki: Angew. Chem. 47 (2008) 86.
3) M. Osada, K. Akatsuka,Y. Ebina, H. Funakubo, K. Ono, T. Sasaki: ACS Nano 4 (2010) 5225.

MANA における研究のあゆみ

—TEM 内におけるナノチューブ・エンジニアリングと物性その場測定—

主任研究者　Dmitri Golberg

1．研究の目的と内容

ナノチューブは、その構造と機能に基づいた特異な物性を持ち、驚くべき可能性を秘めている。しかし、電気伝導、質量輸送、弾性、延性、強度など、基本物性のほとんどは、ナノレベルで十分わかっているとは言えず、明確な実験的検証はいまだになされていない。透過電子顕微鏡（TEM）は、優れた空間分解能を持ち、原子レベルでの実験にふさわしい装置であることから、我々は、ピエゾ素子による STM、AFM 機能を備えた TEM 用試料ホルダーを開発し、ナノチューブの物性を明らかにすることを目的として研究を進めてきた[1,2]。これまで、C、BN、GaN、ZnO、MgO、SiO_2 といった無機ナノチューブのマニピュレーション、加工に成功し、これらの電気的、機械的物性を明らかにした。これらは、電気的な結合形成、電気スイッチ、誘電シールド、質量輸送コンベヤ、電界放出源、点電子源、熱感知プローブといった実用的な応用が期待できることを示してきた。

2．研究成果

2-1 カーボンナノチューブピペット

STM-TEM ホルダーを用いて、CuI のような低融点無機化合物を封入したカーボンナノチューブに、適度な電圧・電流パルスを印加することで、Cu 液滴を必要に応じて特定の場所へ高い空間分解能で放出する、ナノピペットとして機能させられることを見いだした（図 1）[3]。これは、先進的なドラッグデリバリーシステムとして応用が可能である。

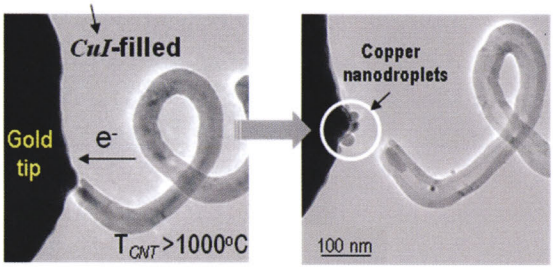


図1 CuIを封入したカーボンナノチューブ（左）と、短い電圧パルスを印加することで、小さなCu液滴を放出した状態（右）を示す

2-2 TEM 内におけるナノチューブの張力測定

MEMS によるカンチレバーを搭載した AFM-TEM ホルダーを用いて、TEM 内において、単層 C ナノチューブと多層 BN ナノチューブの引っ張り強さと伸びを、直接測定することに初めて成功した（図 2）。ナノチューブの両端は、独自に開発したナノ溶接技術を用いて固定され、クランプ部を動かすことで、ナノチューブが切れるまで引っ張り、そのときの力を測定した[4]。

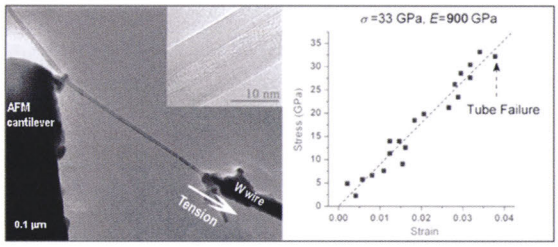


図2 一本の多層BNナノチューブの張力テスト（左）．ナノチューブは、鉄鋼材料の50倍に相当する33GPaという強靱な引っ張り強さを示した．また、右図に示した応力-歪み曲線から、ヤング率はダイヤモンドに匹敵する900GPaであることがわかった

3．今後の研究予定

2010 年のノーベル物理学賞は、グラフェンの発見に対して贈られ、機能性ナノ材料の新たな幕開けが示された。単原子層物質が持つ斬新な物性が発見されたことにより、新しい高機能フラットパネルディスプレイや大画面タッチパネル、超高速電子量子デバイスといった、新しい市場が開拓されると思われる。しかし、グラフェンの他、BN、MoS_2、WS_2、SiC など層状物質からなる無機単原子層物質の個々の電気、熱、機械特性は、これまで明らかにされてはいない。基礎特性が理解されていないが故に、グラフェンが将来の最新技術に活用されうるか否かは、不透明で不確かなものになっている[5]。我々は、これまで、1 次元の無機ナノ構造物質に対して、その場 TEM 観察手法とプロービング技術を用いて先駆的な実験を行ってきたが[6]、今後は、同様な技法を、将来展望のある 2 次元物質、さらには、1 次元-2 次元複合物質へ応用展開する予定である。これにより、応用展開の可能性が鮮明となるであろう。

参考文献

1) D. Golberg et al.: Nano Lett. 7 (2007) 2146.
2) D. Golberg et al.: Adv. Mater. 19 (2007) 1937.
3) P. Costa, D. Golberg et al.: *Nano Lett.* 8 (2008) 3120.
4) X.L. Wei, D. Golberg et al.: Adv. Mater. 22 (2010) 4895.
5) D. Golberg: Nature Nanotech. 6 (2011) 200.
6) http://www.nims.go.jp/nanotube/index-e.html

MANAにおける研究のあゆみ

―超分子材料の開発と新しいナノテクノロジーへの取り組み―

主任研究者　有賀 克彦

1．目的・課題

これまで、ナノテクノロジーは大きな素材を様々な微細加工技術によって削っていき、ミクロスケールやナノスケールの微細機能構造を作製することによって成し遂げられてきた（トップダウン型のアプローチ）。しかしながら、そのアプローチには、構造精度や生産性の点から様々な限界があると言われている。それを解決するものとして、原子、分子、粒子などの単位から構造を組み上げていくボトムアップ型のアプローチが期待されている。我々は、これらの単位を自己組織化過程やそれに人為的制御を加えた過程で機能構造を組み上げることができる超分子化学の手法によって、ナノテクノロジーに資する物質・材料の開発を行った。

2．研究成果

2-1 超分子材料の開発

我々は、有機物質や無機物質にかかわらず、自己集合過程によってさまざまな機能性素材を生み出してきた。それは、少数の分子やナノ物質の集合構造[1-6]、ナノからマイクロにいたる機能構造[7-12]、ナノ構造の特徴を有しながら目で見える大きさの機能物質[13-19]の開発を行った。例えば、物質を精密に分離したりセンシングできる炭素材料[8,9,12,14]、自動的にON/OFFドラッグデリバリーできるカプセルフィルム[7]などの作製に成功した（図1）。

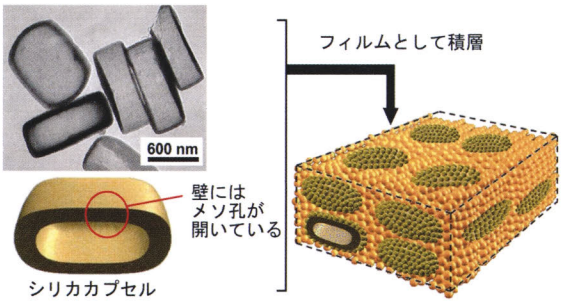


図1 ドラッグデリバリー用カプセル構造

2-2 新しいナノテクノロジー

また逆に、分子の世界をマクロな世界からコントロールするものとして、新しい新技術「Hand-Operating Nanotechnology（手で操るナノテク）」を開発した。これは、動的界面という場を用いて、横方向にマクロスコピックな変位を加えながら、界面内に存在する分子マシンの機能をコントロールするものである。この技術を用いて、実効的には手で押すのと同様な力で分子を掴み放出することを実現し、アミノ酸の不斉識別を行うこと[20]、核酸塩基の精密識別を行うこと[21]に成功した。

3．今後の研究動向

以上で開発された物質・材料および技術を用いて、ナノテクノロジーを先端技術の枠にとどめず日常動作のような簡易な仕組みで利用できる汎用技術にすることが今後の課題である。

参考文献

1) T. Nakanishi et. al.: J. Am. Chem. Soc. **128** (2006) 6328.
2) S. Acharya et. al.: J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 4594.
3) A. Shundo et al.: J. Am. Chem. Soc. **131** (2009) 9494.
4) S. Acharya et al.: J. Am. Chem. Soc. **131** (2009) 11282.
5) F. D'Souza et al.: J. Am. Chem. Soc. **131** (2009) 16138.
6) N. Pradhan et al.: J. Am. Chem. Soc. **132** (2010) 1212.
7) Q. Ji et al: J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 2376.
8) K. Ariga et al.: Angew. Chem. Int. Ed. **47** (2008) 7254.
9) Q. Ji et al.: J. Am. Chem. Soc. **131** (2009) 4220.
10) M. Sathish et al.: J. Am. Chem. Soc. **131** (2009) 6372.
11) R. Charvet et al.: J. Am. Chem. Soc. **131** (2009) 18030.
12) Q. Ji et al.: Angew. Chem. Int. Ed. **49** (2010) 9737.
13) T. Michinobu et al.: J. Am. Chem. Soc., **128** (2006) 10384.
14) K. Ariga et al: J. Am. Chem. Soc. **129** (2007) 11022.
15) K. Ariga et al.: Coord. Chem. Rev. **251** (2007) 2562.
16) S. Alam et al.: Angew. Chem. Int. Ed. **48** (2009) 7358.
17) K. K. R. Datta et al.: Angew. Chem. Int. Ed. **49** (2010) 5961.
16) S. Mandal et al.: J. Am. Chem. Soc. **132** (2010) 14415.
19) K. Ariga et al.: Adv. Drug Deliv. Rev., in press.
20) T. Michinobu et al.: J. Am. Chem. Soc. **128** (2006) 14478.
21) T. Mori et al.: J. Am. Chem. Soc. **132** (2010) 12868.

MANAにおける研究のあゆみ

ーナノスケール強誘電体ドメインエンジニアリングによる新規デバイスの開発ー

主任研究者　北村 健二

1．目的・課題

NIMSで開発した転位密度を制御した定比ニオブ酸リチウム（SLN）、定比タンタル酸リチウム（SLT）は、分極反転電圧が著しく低いため、単結晶中の分極方位を走査プローブ顕微鏡を用いて局所的にナノスケールで反転することができる。一方、ニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウムのような強誘電体材料は、大きな圧電、焦電、光起電力、非線形光学効果等を示し、反転したドメインを利用することにより、新規あるいは集積化した機能を材料にビルトインすることがきる。

本グループでは、このナノ～マイクロスケールでドメインを制御する技術を活かし、ワシントン大学、および韓国Advanced Photonic Research Centerとの連携を中心に、以下の共同研究課題を推進した。①強誘電体の多機能性（圧電、焦電、光起電力効果等）と表面電荷制御からドメイン構造を活かしたテンプレートの開発。②周期的分極反転の非線形光学効果を利用した紫外、赤外、テラヘルツ域波長変換光源の開発。

2．研究成果

2-1 ドメインパターン上の表面電荷制御による分子マニピュレーション

分極反転構造を形成したLN基板にUV光を照射すると、光起電力効果からプラスドメイン表面では溶液中の金属イオンを還元して、プラスドメイン表面だけにナノ金属粒子を析出することができる[1]。

本方法を精密化することにより、析出する金属粒子（銀等）のサイズを精度よく制御することができる。このナノ金属粒子を析出した基板は表面増強ラマン分光用基板としてすぐれており、有機、生体分子等の分光解析に有用であることを示した。（分子同定）

また、配列分布されたナノ金属粒子に、特定タンパク質を定着することも可能で、すでに蛍光、特定分子吸着機能をもつよう設計されたペプチド[2]の固定に有効であった。（分子固定）また、金属粒子がない基板でもマイクロ流体中では、特定生体材料が特定ドメイン上にトラップされることも実証した。

2-2 短パルスレーザー照射による焦電効果

焦電電流は、結晶表面の温度変化速度に比例し、生じる電界は温度変化量に比例する。ここでは、短パルス（10ns）、高出力（ピーク時 8×10^5 W）波長（532nm）のレーザーをFe添加LNに照射し、照射条件と電流値を評価した。

通常、ヒーターを用いた温度制御では、100nA程度の電流値しか計測できないが、短パルス高出力レーザー照射ではわずかに0.2℃程度の試料温度上昇から20mA（通常の10^5倍）の大きな電流値が計測された[3]。また、表面電界の計測では、10℃程度の加熱（ヒーター使用）で数100Vの電界が発生し、放電のない限り空気中でも長時間電界が保存されていることを観察している。これらの結果から、焦電効果により生じる電界から新たな機能素子の開発が期待できる。

2-3 周期的分極反転構造による非線形光学効果を応用したテラヘルツ光源の開発

近年、市販化が進むフェムト秒レーザーを用いて、パルス状のテラヘルツ波（THz波）を発生する研究が世界中で展開され、材料、食品、農業、医療、セキュリティーといった幅広い分野に応用が期待されている。

このような背景から、定比タンタル酸リチウムの周期的分極反転構造を用い、フェムト秒レーザーを照射し、疑似位相整合による差周波発振から、THz波光源の開発を行ってきた。

本方法では、材料の吸収によるTHz波の減衰が大きいことが認められたが、液体窒素冷却程度で、十分減衰が抑えられ[4]、大開口デバイスを用い、高出力、高効率、狭バンド幅、広発振波周波数広可変性の実現をもとに、ナノデバイス評価、分子分光等へのTHz波応用を目指している。

参考文献

1) X.Liu et al.: Appl. Phys. Lett. **91** (2007) 044101.
2) M. Sarikaya et al.: Nature Materials **2** (2003) 577.
3) K. Kitamuraet al.: Appl. Phys. Lett. **97** (2010) 082903.
4) N-E.Yu et al.: Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 041104.

MANA における研究のあゆみ

―新しいナノシステムを構築しかつその機能を計測する新方法の開発―

主任研究者　青野 正和

1．目的・課題

MANA の研究部門は 4 分野からなり、その中のナノシステム分野は 6 グループで構成され、その中の一つが我々のグループである。このグループは、ナノシステム分野の他のいくつかのグループと不可分とも言える密接な協力によって研究を進めてきたが、ここでは我々のグループが主体となって進めた研究のみを記す。

研究の目的・課題は、興味深く有用な特性を示すナノ構造を適切に配置せしめてそれらの間の相互作用を有効に利用する“ナノシステム”のさまざまな可能性を開拓し利用することにあった。そのために、そのようなナノシステムの構築法と構築したナノシステムの機能計測法の 2 つの方向において研究を進めた。

2．研究成果

2-1 新しいナノシステム構築法の開発

＜機能分子への導電性高分子鎖による配線＞

分子エレクトロニクスの実現にとって有用な、機能性分子へ導電性高分子鎖を配線する方法を開発した（図 1）。ここで重要なことは、配線の接点において化学結合が自動的に形成されることである（“化学的ハンダづけ”）。

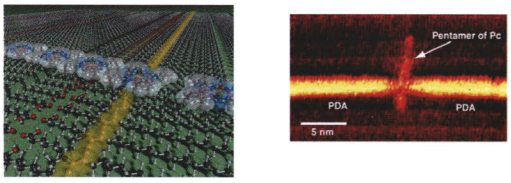


図1 機能性分子への“化学的ハンダづけ”をともなう導電性高分子鎖の配線

＜ナノワイヤーセンサーシステムの構築＞

ZnO などの金属酸化物のナノワイヤーと Au 粒子を組み合わせたガスセンサー（図 2）を構築し、その優れた機能を確認した。

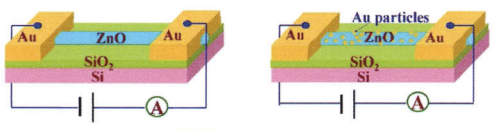


図2 ZnO ナノワイヤーガスセンサー

2-2 新しいナノシステム機能計測法の開発

＜走査トンネル顕微鏡像における元素分析＞

走査トンネル顕微鏡（STM）と放射光 X 線の組み合わせによって、STM 像の任意場所での元素分析を初めて可能にした（図 3）。

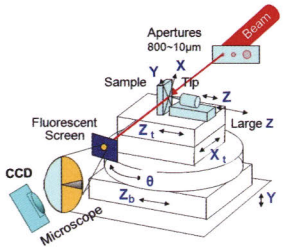


図3 放射光 X 線の照射が可能なSTM

＜タンパク質の力学特性の新計測法の開発＞

タンパク質の力学特性の詳細測定のための新方法として、原子間力顕微鏡を用いた水平伸張方式を開発した（図 4）。

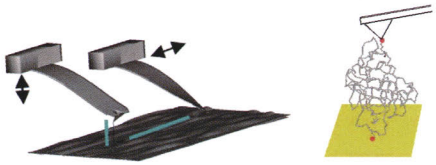


図4 タンパク質分子の力学特性の水平伸張方式による測定

参考文献

1) Y. Okawa et al.: Soft Matter **4** (2008) 1041.
2) Y. Okawa et al.: J. Am. Chem. Soc. (印刷中)
3) S. Mandal et al.: ACS Nano **5** (2011) 2779.
4) M. Sakurai et al.: Nanotechnology **20** (2009) 155203.
5) K. W. Liu et al.: J. Phys. Chem. C **114** (2010) 19835.
6) Y. G. Wang et al.: Nanotecjnology **19** (2008) 245610.
7) M. Sakurai et al.: Surf. Sci. **602** (2008) L45.
8) A. Saito et al.: Surf. Interface Anal. **40** (2008).

MANA における研究のあゆみ

―革新的な機能性材料・デバイス開発に向けたナノ機能システム化技術の開拓―

主任研究者　中山 知信

1．目的・課題

ナノスケールの材料や構造を有機的に結合してシステム化する事が、今後の革新的な機能性材料やナノデバイスの開発に求められる。我々は、そこで必要とされるナノ加工技術とナノ計測技術の開発、それらを駆使したナノ機能構造の創製を目的として研究を推進してきた。

以下では、この 5 年間で得られた成果から、独自開発を進めている走査マルチプローブ顕微鏡の新展開、フラーレン C_{60} 分子間の重合・解重合反応を高い空間分解能で自在に制御する手法の開発について述べる。

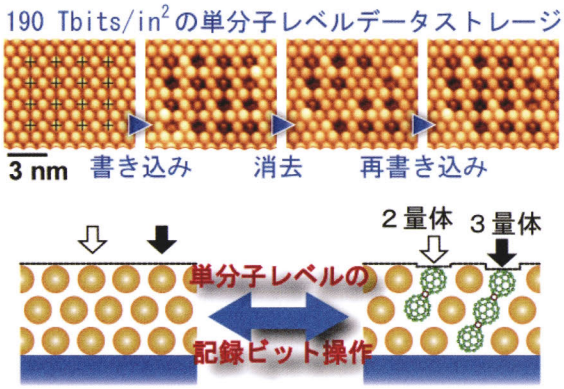
2．研究成果

2-1 走査マルチプローブ顕微鏡の新展開

我々が開発を進めている走査マルチプローブ顕微鏡（MSPM）[1,2] によって、シリコン表面上の様々なナノワイヤーの電気特性を、一本一本計測し、ナノ構造の興味深い電気特性を明らかにしてきた。この MSPM は走査トンネル顕微鏡（STM）と同等の探針制御を基本としており、簡潔な装置構成によって高い分解能を得やすい反面、探針と試料との間に電流を流さねばならず、絶縁体基板上では電気特性計測ができない。この制約を取り除くために、MSPM 計測に適した原子間力顕微鏡（AFM）用の自己検知型探針 [3]を新開発し、AFM モードと STM モードを自由に切り替えたり選択したりできる MSPM を実現した。これにより、SiO_2 絶縁体基板上のグラフェン片に対して、4 本の金属ナノプローブを AFM モードで位置決めの上 van der Pauw 計測を実施し、その性能を確認した。MSPM の AFM 化は、バイオマテリアルのナノスケール物性計測でも威力を発揮するであろう。

2-2 単分子レベルのデータストレージ技術

フラーレン分子 C_{60} の超薄膜表面上の狙った C_{60} 分子とその下層にある C_{60} 分子との重合・解重合反応を自在に制御する方法 [4]を発見した。これは、STM の探針と超薄膜との間に適切なバイアス電圧を印加して、探針直下の C_{60} 分子を正や負にイオン化させつつトンネル電流を流す方法であり、探針直下の C_{60} 分子を負イオン化すれば重合反応が誘起され、正イオン化すれば C_{60} 重合体の解重合反応が誘起される。この重合反応は超薄膜の厚み方向に進行し、超薄膜表面の狙った C_{60} 分子一つを下層の C_{60} 分子と重合させると、最表面の C_{60} 分子一つが物理的に沈み込む。もちろん、解重合反応によってその凹みは完全に解消され、この重合・解重合反応は同一の最表面 C_{60} 分子に対して何度でも繰り返すことができる。これを利用して、C_{60} 超薄膜をメディアに用いた単分子レベルのデータストレージ技術を提案し、190 Tbit/in^2 の超高密度記録を実現した。（下図参照）



3．今後の研究動向

MSPM 技術や局所的な化学反応制御技術を駆使して、ナノ機能を有機的に結合させたナノシステムの構築とその評価に取り組んでいく。また、MSPM による計測対象を神経細胞ネットワークに拡げて、これまでの半導体回路には無い柔軟性と機能性を学ぶとともに、類似の機能を人工無機構造に付与していく。

参考文献

1) O. Kubo et al.: Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 254101.
2) S. Higuchi et al.: Rev. Sci. Instrum. 81 (2010) 073706.
3) S. Higuchi et al.: Rev. Sci. Instrum. 82 (2011) 043701.
4) M. Nakaya et al.: Adv. Mater. 22 (2010) 1622.

MANA における研究のあゆみ

―原子エレクトロニクスの開発―

主任研究者　長谷川 剛

1．目的・課題

科学者の長年の夢であった個々の原子の観察は、電子顕微鏡や走査トンネル顕微鏡の開発によって実現された。さらに近年では、個々の原子を操ることも可能になった。本研究プロジェクトでは、それをさらに発展させ、原子の移動や酸化・還元反応を制御することで動作する新しいエレクトロニクス素子の開発とそのシステム化を目指している。

2．研究成果

2-1 原子スイッチの実用化研究

ナノスケールの間隙を有する電極間において金属フィラメントの形成と消滅を制御して動作する原子スイッチ[1]は、半導体素子を超える微細化とその超低消費電力動作から、次世代素子として期待されている。例えば、素子サイズが小さくてオンオフ比も高いという原子スイッチ固有の特徴を利用すると、ひとつのチップであらゆる機能を実現しうる新しいタイプのプログラマブル演算素子を開発できる。企業等との共同研究を推進した結果、その主要技術であるスイッチング回路の開発と動作実証に成功した[2]。

さらに、コンピュータの心臓部である論理演算回路に応用すべく、トランジスタ動作をする原子スイッチの開発にも取り組んだ。その結果、半導体トランジスタよりも低い消費電力で動作する3端子型原子スイッチ「アトムトランジスタ」[3]の開発に成功した。図1に、その動作模式図を示す。

これらの原子スイッチは、いずれも半導体素子と互換性のある材料とプロセスで作製されていることから、半導体素子との混載が容易であり、早期実用化が期待される。

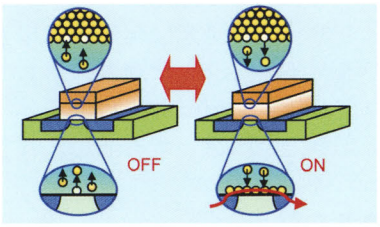


図1 アトムトランジスタ

2-2 新しい原子スイッチの開発

原子スイッチには、学習機能やセンサー機能など、オンオフ動作以上の様々な機能がある。固体電解質電極内部での金属イオンの拡散とその表面析出を制御する原子スイッチでは、例えば、材料と素子構造の最適化によって、一定の信号入力（経験）を経て初めてオンオフ動作するモードを実現できる（図2）[4]。これは、固体電解質電極内部における金属イオンの分布変化として「経験」を蓄積できるという原子スイッチ特有の動作原理に基づく。

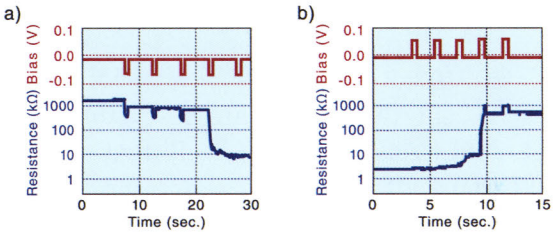


図2 学習に基づくa) 記憶とb) 忘却の動作

原子スイッチの動作（酸化・還元反応）には、微弱な電流が必要である。電極間に光導電性分子を配置すれば、光電流で酸化・還元反応を誘起できる。この原理（図3）に基づき、光が照射されたときのみ動作する「光原子スイッチ」の開発とその動作実証に成功した[5]。

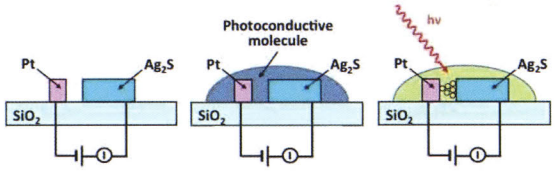


図3 光原子スイッチの動作模式図

3．今後の研究動向

素子単体での高性能化や高機能化に加えて、システム化研究にも力を入れる。例えば、脳型回路への応用では、ニューロンやシナプスとして動作する原子スイッチ回路を開発する。

参考文献

1) K. Terabe et al.: Nature 433 (2005) 47.
2) T. Tada et al.: IEDM2009 Tech. Dig. p. 943.
3) T. Hasegawa et al.: APEX 4 (2011) 015204.
4) T. Hasegawa et al.: Adv. Mater. 22 (2010) 1834.
5) T. Hino et al.: Small 6 (2010) 1745.

MANA における研究のあゆみ

―ナノスケールで繰り広げられる新奇な超伝導ジョセフソン現象―

主任研究者　古月 暁

1．目的・課題

テラヘルツ電磁波は通信、遺伝子病理検査、物質内の高速な電子運動の観察等、多くの重要な分野でその応用が期待されている。しかし、強力でコンパクトな光源は確立されていない。超伝導ジョセフソン効果によるテラヘルツ電磁波励起は周波数可変等の利点がある。1986 年の銅酸化物高温超伝導発見を受け、その層状結晶構造が織り出す固有ジョセフソン接合系を利用して強力なテラヘルツ電磁波を発振させる研究が盛んに行われてきた。2007 年に NIMS ゆかりの銅酸化物高温超伝導体 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ (BSCCO)を用いたコヒーレントなテラヘルツ電磁波の発振実験が成功した。ジョセフソン効果の発見から最新のブレークスルーまで、この研究分野は物性研究のホットスポットの一つになっている [1]。

2007 年の実験では BSCCO 単結晶のメサ構造に c 軸方向の電圧が印加されている。強いエネルギーを伴う放射電磁波の波長はメサを共振器とみなす場合の固有モードの波長に一致し、またその周波数は印加された直流電圧と交流ジョセフソン関係で結ばれている。これらの現象はそれまでの理論では説明できなかった。しかし、より強力な発振を行い、実用可能なテラヘルツ光源開発に導くためには、超伝導内部での物理現象への理論的理解が必要不可欠である。

2．研究成果

高温超伝導体 BSCCO は層状構造を持ち、超伝導を担う CuO 層と、その間に挟まれた絶縁層からなるジョセフソン接合の積層とみなすことができ、固有ジョセフソン接合系として知られている。絶縁層の厚さは 1nm 程度で、ロンドン磁場侵入長（400nm 程度）と比べて、非常に小さい。このため、ジョセフソン接合間の磁気的相互作用が極めて強い。

固有ジョセフソン接合系の物理特性を理解するためには連立サイン・ゴルドン方程式を解く必要がある。実験で使用されている高さ 1 マイクロメートルのメサでは、メサ側面の磁場接線成分が非常に小さく、Neumann 型境界条件を採用しなければいけない。接合間の強い磁気的相互作用と、直流ジョセフソン効果に含まれている超伝導位相差の正弦関数に由来する非線形がこの系の重要な特徴である。

我々は NIMS に設置されているスーパーコンピュータを用いて、超伝導位相のダイナミクスに関する大規模かつ高精度なシミュレーションを行った。その結果、パイ・キンク状態と呼ばれる新しい超伝導状態を世界に先駆けて発見した [1,2]。メサ中央に現れる超伝導位相のパイ・キンクは、一様な直流印加電流とメサ内の共振器モードを結合させる。このため、共振器モード周波数の対応する電圧の元で、メサ内部にジョセフソンプラズマ共鳴が起こり、直流ジョセフソン効果の非線形性を通じて大きな直流電流エネルギーがジョセフソンプラズマに注入される。そのエネルギーの一部がメサの端からテラヘルツ電磁波として放射される。

パイ・キンクには右ひねりと左ひねりがあり、c 軸方向に交互に配列している。この配列により、接合間の巨大な磁気的相互作用は引力として働き、パイ・キンクの自己エネルギーに打ち勝って、系の全エネルギーを下げる [1]。巨大な磁気相互作用を生みだすナノスケール超伝導現象が本質的に重要であることが分かる。

パイ・キンク状態が励起できる最大なテラヘルツ電磁波強度は 2000W/cm^2 と見積もられ [1]、十分に強い光源になりえることも判明した。

3．今後の研究動向

この一連の研究は超伝導位相のナノスケールでのダイナミックな制御に新しい光を当てた。今後、新規な超伝導位相量子効果の発見や応用研究が大いに進展すると思われる。

参考文献

1) X. Hu and S.-Z. Lin: Supercond. Sci. Technol. 23 (2010) 253001.
2) S.-Z. Lin and X. Hu: Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 247006.

MANA における研究のあゆみ

―原子薄膜グラフェンの伝導研究―

主任研究者　塚越 一仁

1．目的・課題

半導体電子素子は微細化が進み、素子の最小加工寸法がいずれ 10 ナノメートル以下になると言われている。更なる微細化では電流制御が従来の半導体材料では十分に行えず、『微細化の限界』が議論されている。解決法の 1 つとして、極薄の伝導チャネルを用いた電子素子実現が期待されている。その材料として、グラフェンの電気伝導が広く注目されている。しかし、グラフェンは次世代エレクトロニクス材料と大きな期待を受けていながらも、金属特性を有する原子薄膜であることから、バンドギャップがないことが問題となっていた。この問題に対して、2 層のグラフェンに垂直電界を印加することで、グラフェンにバンドギャップを導入でき半導体的な特性が得られるはずであることが理論的に指摘され、光学的研究によって存在が示されていた。しかし、電子素子として最も重要な電気伝導特性においては、明瞭に観測することができず、Missing Gap とされ、要因に関して世界中で議論されていた。

2．研究成果

2-1 原子薄膜のバンドエンジニアリング

我々は独自開発した最も効率的に電界印加を可能とするゲート絶縁膜自己形成法を用いてグラフェンに垂直電界を印加した（図 1）。これによって、極めて効率よくグラフェンに電界を加えることができ、素子特性を明瞭に調べることができるようになった。さらに従来極低温のみに研究が集中していたが、液体窒素温度から室温付近の電気伝導の振る舞いに初めて注目した。

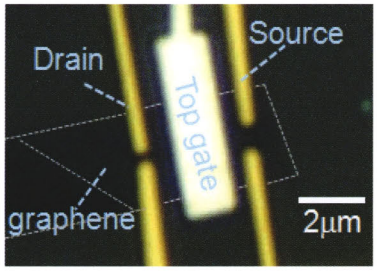


図1 グラフェン素子の光学顕微鏡写真

この温度特性から、バンドギャップを有する伝導体に特有の特性を見出した。さらに、Missing Gap の出現に必要な物理要因を見出すことに成功した。この成果によって、バンドギャップを有する素子を選択的に作り出すことができるようになり、バンドギャップ制御可能な原子素子の検証研究へと発展が可能となった。

2-2 原子薄膜ロジック素子

バンドギャップ制御可能な原子薄膜素子を用いて基礎的なロジック素子（インバータ）を試作し、グラフェンの潜在的な特性を見出す研究を試みた。同回路の入力信号電圧に対する出力電圧の変化から得られる電圧ゲインは、従来グラフェン素子研究では極めて小さく 0.044 程度が限界であった。我々は、独自素子構造を実現してバンドギャップ制御を行い、素子動作を検証した。この結果、バンドギャップが素子の低電圧領域での動作を可能とし、ゲイン 7 を達成し、従来最大より 150 倍向上させることに成功した。

3．今後の研究動向

グラフェンの本来の電気特性は金属的であり、本研究によって半導体的特性の制御を可能とした。さらに、p 型もしくは n 型伝導体、ならびに絶縁体としての特性も電界印加のみで制御する可能性を追求している。つまり、原子薄膜だけで伝導物質全ての特性を実現できるようになる。そのうえ、炭素原子薄膜に金属化合物原子薄膜との複合化を行って、新たな原子スケール物質創成に挑む。

参考文献

1) H. Miyazaki, K. Tsukagoshi, A. Kanda, M. Otani, S. Okada: Nano Letters 10 (2010) 3888.
2) S.-L. Li, H. Miyazaki, A. Kumatani, A. Kanda, K. Tsukagoshi: Nano Letters 10 (2010) 2357.
3) S.-L. Li, H. Miyazaki, H. Hiura, C. Liu, K. Tsukagoshi: ACS nano 5 (2011) 500.

MANA における研究のあゆみ

―薬物ターゲティングを指向したスマートポリマーによる温度応答性ナノ構造体―

主任研究者　青柳 隆夫

1．目的・課題

スマートポリマーは様々な物理的、化学的刺激に応答してその性質を大きく変化させる材料である。我々は、その中でも典型的なポリ（N-イソプロピルアクリルアミド）（PIPAAm と略す）をベースにした新規な構造を有するポリマーを設計・合成し、バイオマテリアルとしての応用を検討している。

ガン治療には抗ガン剤の患部へのみの送達が期待され、多くのアプローチが行われてきている。中でも高分子の集合体からなる薬物キャリアが特に注目されている。そこで我々は、刺激応答性高分子の設計により、コアに疎水性の核を、シェル部に血中安定性、ターゲティングを目的とした分子認識能、組織への親和性など複数の機能を同時に持たせた、高機能の高分子ミセル型薬物キャリアの設計に関する研究を遂行した。

2．研究成果

2-1 2段階の温度応答性を示すブロックコポリマーの設計

PIPAAm は 32℃に LCST を有し、加温によって水溶液中で沈殿を形成する。さらに親水性、疎水性モノマーとの共重合によって，それぞれ LCST が高温、低温にシフトすることが知られている。

そこで我々は、LCST の異なる連鎖を持つブロックコポリマーにおいては 2 段階の温度応答性を発揮すると予想した。

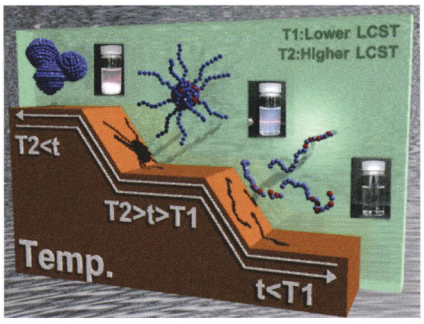


図1 設計したブロックコポリマーの温度変化に応答した構造体形成挙動

そのブロックコポリマーは、合成の簡便性を考慮し、PIPAAm ホモポリマーの連鎖と IPAAm 構造が類似した親水性あるいは疎水性のアクリルアミド型のモノマーとの共重合体を調製した。モノマーの構造類似性はランダム性の高い共重合体を得るのに極めて重要である事を既に報告している。図 1 にブロックコポリマーの構造体形成の模式図を示した。

2-2 温度応答性高分子ナノ構造体の挙動

疎水性モノマーとして N-ブトキシメチルアクリルアミドと IPAAmとの共重合体 P(NcoB) と IPAAmP(N)の 2 種類のセグメントを有するブロック共重合体のサイズ変化を追究した[1]。25℃付近で会合体を形成、30℃付近で凝集挙動が観察され、2 段階の温度応答性が確認された（図 2)。系統的な研究から、それぞれのセグメントの温度応答性は自由に調製できる事も明らかにした。

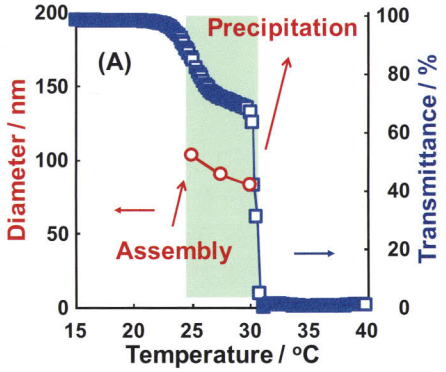


図 2 温度変化に応答した構造体のサイズ変化

3．今後の研究動向

共通の疎水性核を有し、構造の異なる連鎖を有する異種のブロックコポリマーの混合によって複数の機能を極めて簡便に持たせることがわかってきており、今後優れた薬物キャリアの設計を継続する。

参考文献

1) Y. Kotsuchibashi, M. Ebara, K. Yamamoto, T. Aoyagi: J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 48, 20 (2010) 4393.

MANA における研究のあゆみ

―全固体リチウム電池の研究―

主任研究者　高田 和典

1．目的・課題

固体電解質を用いた電池の固体化には、副反応を抑制し電池の高寿命化するものとして、さらにリチウムイオン電池においては安全性を飛躍的に高めるものとしての大きな期待も寄せられてきた。特に後者の特徴は、深刻化する環境・エネルギー問題の解決のための電気自動車の普及や再生可能エネルギーの導入が喫緊の課題となっている現在において、開発が急がれている大型リチウムイオン電池の実現につながるものと目されている。

2．研究成果

2-1 全固体リチウム電池の高出力化

全固体リチウム電池の実用化を妨げてきた最大の問題点は、出力性能の低さにあった。その原因は長らく固体電解質の低いイオン伝導性にあったが、10^{-3} S·cm^{-1} を超えるイオン伝導度を有する固体電解質が開発されてもなお、その出力性能が向上することはなかった。

NIMS では、全固体リチウム電池の出力律速過程が正極活物質と固体電解質の界面にあること、その高抵抗成分がリチウムイオンの欠乏した空間電荷層であることを見出した。さらに、この空間電荷層の形成を抑制する独自の界面設計を導入することで、図 1 に示したように不燃性の固体電解質を用いながらも有機溶媒電解質を用いたリチウムイオン電池と同等の出力性能を達成した[1]。

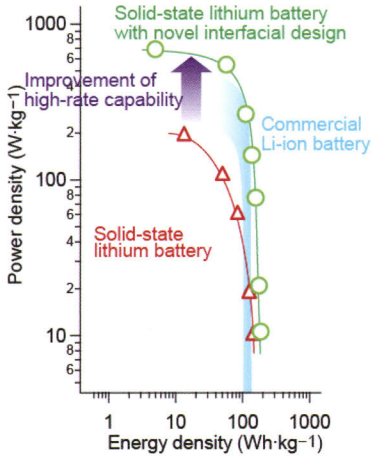


図1 新しい界面設計導入による全固体リチウム電池の出力性能向上

2-2 高容量電極反応の実現

エネルギー密度の向上は電池に対して常に要求されてきた項目であるが、車載用途では搭載可能な空間や重量の制限から特に飛躍的なエネルギー密度の向上が求められている。それを可能とする高容量負極反応には、コンバージョン反応や合金化反応などが知られている。しかしながらこれらは活物質結晶構造の大きな変化をともなうため、充放電の繰り返しで電極形状が変化しやすく、長期信頼性などに難があるものであった。

固体電解質の大きな特徴の一つは、リチウムイオン以外がほとんど移動しないことである。したがって、全固体電池中ではこのような電極形状の変化を抑制することができ、高容量電極反応を安定化することが可能である。NIMS では、固体電解質の使用に加え、気相合成法の導入により導電材の均一分散を達成することで、コンバージョン反応から合金化反応にいたる一連の高容量逐次反応を安定かつ可逆的に進行させることに成功した[2]。

3．今後の研究動向

全固体電池の研究は、これまで固体電解質における高イオン伝導の発現など、各電池部材を対象としたものが中心であったが、部材間の接合界面をはじめとしたデバイス化研究に研究の主流が移りつつある。

参考文献

1) N. Ohta, K. Takada, L. Zhang, R. Ma, M. Osada and T. Sasaki: Adv. Mater. 18 (2006) 2226.
2) B. T. Hang, T. Ohnishi, M. Osada, X. Xu, K. Takada and T. Sasaki: J. Power Sources 195 (2010) 3323.

MANA における研究のあゆみ

―表面ナノアーキテクトニクスによる高効率エネルギー/物質変換界面相の創製―

主任研究者　魚崎 浩平

1．目的・課題

化学者/材料科学者にとって最も挑戦的な課題は高効率でのエネルギー/物質変換システムの構築である。当研究グループは 2008 年 10 月にサテライトとして MANA に参画、2010 年 4 月には NIMS に異動し、固体表面に金属、半導体、分子を原子、分子レベルの分解能で制御して配列（表面ナノアーキテクトニクス）することによる、主として固液界面における高効率エネルギー/物質変換のための界面物質相の構築法の確立と、そのために不可欠な固液界面での原子・分子分解能での新規測定法（走査プローブ顕微鏡、和周波発生分光法、表面 X 線散乱など）の開発を並行して進めている。具体的には 1．固体表面への原子の制御配列による触媒機能界面の創製、2．固体表面への分子層の構造制御成長による光エネルギー変換界面の構築、3．固液界面におけるその場構造決定と電子移動過程の追跡、を実施している。

2．研究成果

2-1 固体表面への原子の制御配列による触媒機能界面の創製

化学反応を効率的、選択的に進行させるために触媒が用いられるが、多段階反応の場合は合金触媒が必要である。しかし一般によく用いられる、複数種の金属塩を化学的、電気化学的に還元させる、という手法では相分離が起こり、原子レベルで混合した合金の作製は困難である。本研究では、金属間距離および金属組成比が制御されている異種金属多核錯体を固体表面に構造を制御して配列させ、熱処理することによって、原子レベルで混合した合金触媒（Pt-Ru、Pt-Ni など）を作製し、そのメタノール酸化反応に対する高い電極触媒活性を確認した [1]。また、高度な燃料電池システムを実現するための合理的電極触媒調製を目指して、マイクロファブリケーションの適用についても検討した。

2-2 固体表面への分子層の構造制御成長による光エネルギー変換界面の構築

太陽エネルギーを利用した水からの水素発生と二酸化炭素の還元による有用物質製造は非常に重要である。光エネルギーを高効率に利用するためには光励起、電荷分離、反応の各段階を担う原子や分子を表面ナノアーキテクトニクスの概念に基づいて固体表面に配列する必要がある。水素終端 Si 表面に電子移動を司るビオローゲン分子層を構造制御して構築し、その中に水素発生触媒として機能する白金錯体を分散固定することで高効率な光電気化学的水素発生を実現した [2]。さらに錯体の種類を選ぶことで二酸化炭素の還元にも成功している。また、すでに報告済みの、金表面にポルフィリン（光励起）－フェロセン（電子移動）結合分子をチオールを介して固定したシステムでの高効率光誘起電子移動系に、金ナノ粒子を表面固定することによって、近赤外領域での光アンテナとして機能させ、効率の大幅向上に成功した [3]。

2-3 固液界面におけるその場構造決定

固体高分子形燃料電池反応の鍵である界面水の構造決定 [4] や水－分子層界面における分子構造のその場決定 [5] に成功した。

3．今後の研究動向

これまでの研究をさらに展開するとともに、貴金属フリー触媒、光エネルギー変換システムなどより挑戦的な課題に取り組む。

参考文献

1) H. Uehara, Y. Okawa, Y. Sasaki and K. Uosaki: Chem. Lett. 38 (2009)148.
2) T. Masuda, K. Shimazu, and K Uosaki: J. Phys. Chem. C 112 (2008) 10923.
3) K. Ikeda, K. Takahashi, T. Masuda, and K. Uosaki.: Angew. Chem. Int. Ed. 50 (2011) 1280 (Highlighted in the frontispiece).
4) H. Noguchi, K. Taneda, H. Minowa, H. Naohara, K. Uosaki: J. Phys. Chem. C 114 (2010) 3958.
5) K. Uosaki, H. Noguchi, R. Yamamoto, and S. Nihonyanagi: J. Amer. Chem. Soc. 132 (2010) 17271.

MANA における研究のあゆみ

―ナノ・原子スケールプラズモンの解明と材料応用―

独立研究者　長尾 忠昭

1．目的・課題

金属中には自由電子が同期して振動するプラズモンと呼ばれる現象が生じる。この振動の周波数やバンド幅は、金属材料がナノスケール化し、サイズ、形状、間隔を調整することにより変化させることが可能である。本研究ではまずプラズモンが原子スケールからナノ・メゾスケール構造体に閉じ込められた際の基礎物性を解明し、機能物性制御における指導原理を確立する。その知見に立脚した上で、続いてナノ加工技術や自己組織化を用いて精密に調整されたナノ構造体を製作し、光機能のコントロールされたナノ材料の創出を目指した。

2．研究成果

2-1 原子ワイヤ、ナノワイヤのプラズモン

当研究チームで開発した電子散乱分光装置（JST さきがけによる）を用いて、金属原子ワイヤの中のプラズモンを世界で初めて測定に成功した [1]。貴金属だけでなく、インジウムなどの原子ワイヤーの中にもプラズモンが存在することを発見し、パイエルス転移などの相転移に応じてプラズモンが生成消滅すること等を明らかにした。電子分光実験のみならず、光学吸収スペクトル測定も行った結果、有限サイズの原子ワイヤの中に生じる定在波プラズモンの計測にも成功し（図 1）、プラズモニクス分野における原子スケール材料研究への道を開いた [2]。

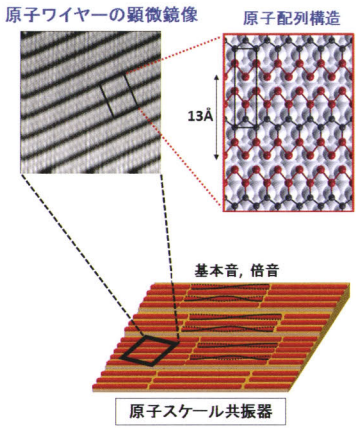


図1 原子スケールのナノワイヤ（幅1nm）の中を伝搬する赤外プラズモンを発見。定在波モードのプラズモンも見出した

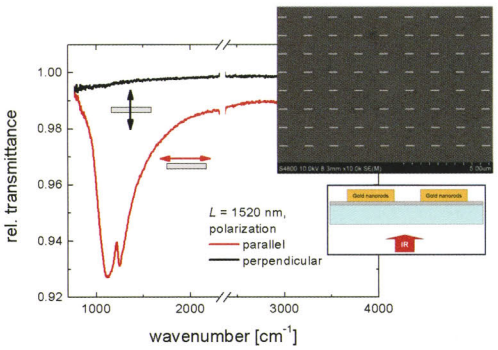


図2 ナノアンテナの局在表面プラズモンによる共振器スペクトルとフォノンの増強振動シグナル

ナノロッドのアンテナ共鳴を用いて超薄膜の格子振動（フォノン）の検出を行った。2nm 程度のシリカ膜を伝搬するフォノンのシグナルを増強して検出することに成功した（図 2）。

2-2 高感度検出可能なナノギャップ材料

ブロードバンドかつ電場増強効果の高い材料を実現するための、ランダム・ナノギャップ膜を開発した。オクタデカンチオール単分子層や15塩基DNAオリゴマーなどの分子振動シグナルを大幅に増幅でき、これを応用した病原酵素や湖沼汚染物質の微量検出を行った [3]。

3．今後の研究動向

5 年の期間内に、世界に先駆けた基礎現象の発見など多くの学術成果を上げることができ、国内外で高く評価された。今後は基礎に留まることなく、材料開発を多角的に進め、これまでに得た知見・計測技術を最大限に活用することで、ナノ材料をベースとした新規な機能材料・デバイスの開発に展開できるものと考えている。

参考文献

1) T. Nagao, S. Yaginuma, T. Inaoka and T. Sakurai : "One-Dimensional Plasmon in an Atomic-Scale Metal Wire" Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 116802.
2) T. Nagao: "Low-dimensional plasmons in atom sheets and atom chains," Dynamics at Solid State Surfaces and Interfaces, Part I, Edited by. U. Bovensiepen (2010) pp189-211.
3) 長尾忠昭: "原子スケール・ナノスケール金属材料のプラズモン" CMC出版新材料・新素材シリーズ　金属ナノ・マイクロ粒子の形状・構造制御技術 (2009) pp10-27.

MANA における研究のあゆみ

―エレクトロクロミック材料の開発とデバイス応用―

独立研究者　樋口 昌芳

1．目的・課題

電子ペーパーは電源を切っても表示が続くため、将来新聞や雑誌の替わりを果たす次世代ディスプレイとして期待されている。その表示方式は多様であり、電気泳動方式、液晶方式、粉体移動方式、化学反応方式などがある。その多くは白黒表示を基本としているため、現在、カラー化が克服課題となっている。カラー表示に関しては、エレクトロクロミック方式が注目されている。エレクトロクロミック方式は、物質の電気化学的な色変化（エレクトロクロミック）に基づいて駆動するため様々な色を表現することができるため、カラー化しやすい。しかし、この方式は電子ペーパーの表示方式としてはそれほど活発に研究されてこなかった。それは、この方式が、用いるエレクトロクロミック物質の性能によってデバイス性能が決まってしまうという、極端に「材料に依存した」方式である一方で、「使えるエレクトロクロミック物質」の開発が遅れていたためである。

2．研究成果

2-1 新エレクトロクロミック材料

我々は、配位部位を 2 ヶ所有する有機モジュールと金属イオンの錯形成により「有機／金属ハイブリッドポリマー」を開発し、このポリマーが発色性と安定性を兼ね備えた極めて優れたエレクトロクロミック特性を示すことを発見した[1-5]。得られた有機／金属ハイブリッドポリマーは、金属イオンから有機配位子への電荷移動吸収により発色し（鉄ポリマーの場合、紫色）、主鎖に金属イオンを含むために電気活性である。ITO 上に作成したこのポリマーフィルムを電極として用い、電解質を含むアセトニトリル溶液中で 2V の電圧を印加すると、この紫色のフィルムが透明に変化した（エレクトロクロミック変化）。これは、ポリマー中の鉄イオンが電気化学的に 3 価に酸化され、電荷移動吸収が消失したために生じる。このエレクトロクロミック変化は可逆であり、4000 回程度発色と消色を繰り返しても応答性に変化はなかった。また、ポリマーに複数の金属イオン種を導入すると、一枚のポリマーフィルムで、電圧を変えることにより、3 種類以上の色を表示できることを見出した。

2-2 デバイス応用

ITO を蒸着したガラス板に本ポリマーをキャストし、過塩素酸リチウム・プロピレンカーボネート・ポリメタクリル酸メチルの混合物からなる高分子ゲル電解質を間に挟んで重ね合わせることで、エレクトロクロミック固体デバイスが作製できることを発見した（下図）。さらに、加工した ITO 電極を用いることで、本ポリマーを用いたデジタル表示ディスプレイの作製に成功した。通常の液晶ディスプレイと異なり、表示を維持するために電力を必要としないこと（メモリー性があること）から、カラー電子ペーパーとして機能することを見出した。



3．今後の研究動向

電子ペーパーのカラー化に向けて、エレクトロクロミック材料の研究が今後一層進むと考えられる。また本材料は、スマートウインドウなど省エネ部材への応用も期待される。

参考文献

1) M, Higuchi and D. G. Kurth: Chem. Rec. **7** (2007) 203.
2) F. Han, M. Higuchi and D. G. Kurth: J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 2073.
3) M. Higuchi, Y. Akasaka, T. Ikeda, A. Hayashi and D. G. Kurth: J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. **19** (2009) 74.
4) M. Higuchi: Polymer J. **41** (2009) 511.
5) J. Li and M. Higuchi: J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. **20** (2010) 10.

MANA における研究のあゆみ

―酸化還元・励起反応の第一原理計算手法開発と触媒・電池系への応用―

独立研究者　館山 佳尚

1．目的・課題

我々のメインターゲットは（1）電子移動・プロトン移動・光励起反応・表面界面反応といった物理化学反応を取り扱うための密度汎関数理論（DFT）ベースの新しい第一原理計算手法の開発・確立を行うこと、（2）そしてそれらを用いて光触媒、新型太陽電池、燃料電池内の微視的反応メカニズム明らかにし、その変換効率向上に向けた指針を提案することである[1]。

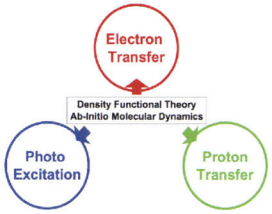


図1 我々の研究ターゲット

2．研究成果

2-1 酸化還元反応の自由エネルギーに対する新規第一原理計算手法の開発[2]

酸化還元電位など電子移動過程に関する自由エネルギーを計算するため、Marcus 電子移動理論と DFT 分子動力学（MD）法を組み合わせた新規第一原理計算手法を開発した。さらに化学結合変化を取り扱えるよう Blue-Moon アンサンブル法を組み合わせ、一般的な酸化還元反応の第一原理自由エネルギー計算を可能にした。

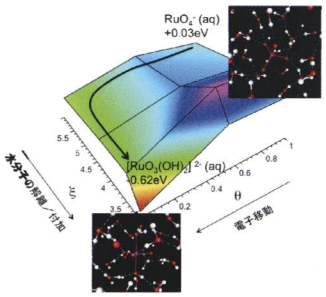


図2 水分解酸化還元反応（RuO_4^- + H_2O + e^- ←→ $[RuO_3(OH)_2]^{2-}$）の自由エネルギー曲面

その実証計算として遷移金属酸化物イオンの水分解酸化還元反応を取り上げ、計算精度を実証するとともに水分解反応メカニズムを明らかにした。

2-2 固液界面の第一原理 MD 解析[3]

触媒、電池の酸化還元反応の主要舞台である固液界面を扱うための第一原理MD解析方法を確立した。実証例として光触媒系の TiO_2 アナターゼ／水界面を解析し、水に浸かった界面における分子吸着構造、水素結合ネットワークの特徴を明らかにし、光触媒反応メカニズムに対する知見も得た。

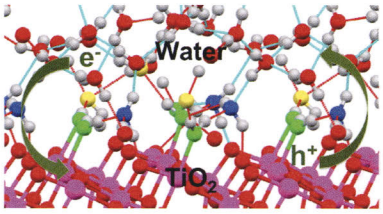


図3 TiO_2アナターゼ／水界面の微視的構造

2-3 光励起ダイナミクスの記述に向けた第一原理計算手法の開発・確立[4]

時間依存 DFT フレームワークの下、励起状態ダイナミクスを追跡する手法や励起状態からの非断熱遷移を記述する手法を開発・確立した。

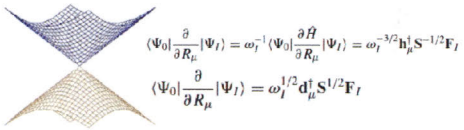


図4 励起状態の非断熱結合係数の新定式

3．今後の研究動向

我々の第一原理計算手法を次世代スパコン上で実行し、光触媒・太陽電池らのより実際的な系を取り扱うことにより、そのメカニズム解明と高効率化設計を実現する。

参考文献

1) NIMS group home page: http://www.nims.go.jp/group/nscs/
2) Y. Tateyama, J. Blumberger, T. Ohno, M. Sprik: J. Chem. Phys. **126** (2007) 234605.
3) M. Sumita, C. Hu, and Y. Tateyama: J. Phys. Chem. C, **114** (2010) 18529.
4) C. Hu, O. Sugino, H. Hirai, Y. Tateyama: Phys. Rev. A **82** (2010) 062508.

MANA における研究のあゆみ

—半導体ナノワイヤの成長制御とドーピングによる機能発現—

独立研究者　深田 直樹

1．目的・課題

現行の平面型 MOSFET に代わる次世代の縦型立体構造を有する MOSFET の実現に向けて、1 次元構造を有する半導体ナノワイヤに重点をおいた研究を行った。課題としては、1）サイズ・構造制御、2）不純物ドーピング技術と評価法の確立、3）ドーパント濃度の制御、4）ドーパント不純物の挙動の解明等が挙げられる。本研究では、分光学的手法によりドーパント不純物の結合・電子状態を詳細に調べ、それをナノワイヤの構造制御に反映させた[1-3]。

2．研究成果

2-1 Si ナノワイヤの成長制御と機能化のための不純物ドーピング

高真空 CVD 装置により Si ナノワイヤの成長を行い、成長軸方向に径の均一な Si ナノワイヤの成長を実現することができた（図 1）。直径は、5 - 50nm の範囲で制御することができた。

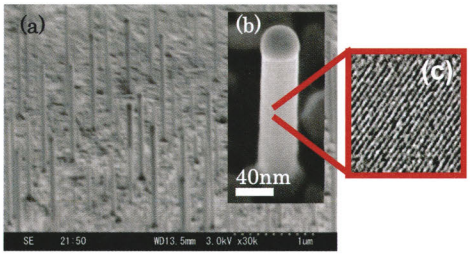


図1 CVDにより成長したSiナノワイヤの (a) SEM, (b) TEM, および (c) HRTEM像

Si ナノワイヤの成長中に不純物ドーピングを行った。顕微ラマン散乱測定を行った結果、B の局在振動ピークを観測することに B をドープした Si ナノワイヤにおいて初めて成功した（図 2）。さらに、その Si 光学フォノンピークに、高濃度 B ドーピングによって生じるファノ効果による非対称ブロードニング（Fano 効果）を観測することにも初めて成功した[3]。P ドーピングを行った試料では、電子スピン共鳴（ESR）測定により、伝導電子シグナルの観測に初めて成功した[3]。以上の結果は、B および P が Si ナノワイヤ中の Si 置換位置にドープされ、活性化していることを分光学的に初めて証明した結果となっており、p 型および n 型の Si ナノワイヤを生成することができたといえる[3]。

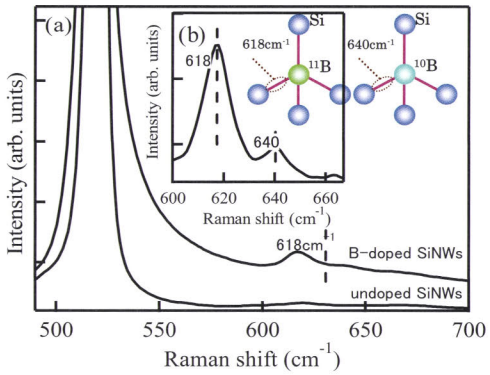


図2 (a) BドープSiナノワイヤおよび未ドープSiナノワイヤのラマンスペクトル. (b) B局在振動ピークの拡大図

Si ナノワイヤ内の不純物分布について調べた結果では、不純物はナノワイヤの中心よりも表面に分布しやすいことが分かった[1]。

2-2 Ge ナノワイヤの成長制御と機能化のための不純物ドーピング

Ge ナノワイヤの成長および不純物ドーピングを行った。その結果、B および P の局在振動ピーク、Fano 効果の観測に初めて成功し、不純物ドーピングによる p 型、n 型制御に成功した[2]。B ドーピングの場合、ドーピング濃度上昇に伴って成長軸方向にテーパー構造を持つナノワイヤとなった。そこで、1）未ドープ Ge ナノワイヤ成長、2）高濃度 B 含有 Ge 層の形成、3）アニールのプロセスにより、B をドープした p 型 Ge ナノワイヤにおいても成長軸方向に均一な直径を得ることができた。

3．今後の研究動向

単元素からなるナノワイヤでは、不純物ドーピングによる不純物散乱の影響は避けられない。そこで、Si と Ge のコアシェル構造からなるナノワイヤを形成し、不純物のドーピング領域とキャリアの輸送領域を完全に分離した高移動度チャネルを形成する。

参考文献

1) N. Fukata et al.: NANO Lett. 11 (2011) 651.
2) N. Fukata et al.: ACS NANO 4 (2010) 3807.
3) N. Fukata: Adv. Mater. 21 (2009) 2829.

MANA における研究のあゆみ

―光応答性培養基板の開発―

独立研究者　中西 淳

1．目的・課題

表面に細胞付着性がパターン化された培養基板では、生体を模倣した細胞配置が可能であるため、組織工学分野や薬剤評価系の開発、生物学研究において重要である。さらに、外部刺激によって基板表面の細胞付着性を変化させることができると、複数種類の細胞のパターニングや、移動・増殖など細胞の動的挙動の解析など、用途が一層拡大する。本研究では、光応答性分子を修飾した基板を作製し、基板表面の細胞付着性を光制御する手法を開発した。

2．研究成果

開発した光応答性培養基板の一例を図1に示す。この基板では、光分解性の2-ニトロベンジル基を介して、細胞の付着を抑制するポリエチレングリコール（PEG）が固定化されている（図1a）。これにより、はじめは基板全面が細胞非付着性であるが、2-ニトロベンジル基の光分解により、PEGが表面から解離すると、表面が細胞付着性になる（図1b、c）。

利用した2-ニトロベンジル基の光分解は、反応の過程で有害な副生成物が生じず、しかも有機溶媒による洗浄を要さない。したがって、培養の最中にも上記プロセスが進行し、細胞付着領域が新設・拡張できる。実際、光照射位置を変えながら、随時細胞を添加することで、異種細胞アレイの作製に成功した（図2a）[1]。また、アレイ状に配置した単一細胞の近接領域を光照射して当該細胞の移動を誘導することに成功した（図2b）[2]。通路幅を変化させて細胞の移動速度を精細に調べたところ、予想に反して細胞が幅の広い通路上の方を速く移動することを見出した。同様に、アレイ中の特定細胞を選択的に増殖させること（クローニング）にも成功した（図2c）[3]。形成されたコロニー中の細胞は、全て同一の細胞に由来するクローンであるため、この技術は、ヘテロな細胞群から、特定細胞を単離増殖する技術などへの展開が期待される。

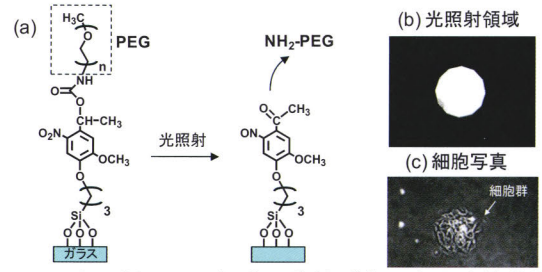


図1 光照射により細胞付着性が変化する培養基材
(a)原理．(b)光照射に応じた．(c)細胞のパターン化

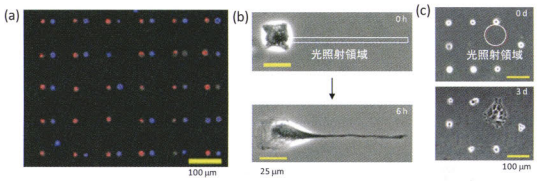


図2 光応答性培養基板を用いた動的パターニング
(a)異種細胞のパターン化共培養．(b)細胞移動の誘導．
(c)細胞クローニング

3．今後の研究動向

開発した基板は、基材が通常のカバーガラスであるため、高分解能での蛍光観察に最適であり、時空間を制限した細胞内シグナルの発生とその解析など、生物学的な課題の取り組みにも有用である。また、アミノ基終末材料での同様の手法を実現しており[4]、これを基に、タンパク質性材料での組織化培養など、より生理適合的な培養系の構築が期待される。

参考文献

1) Y. Kikuchi, J. Nakanishi, H. Nakayama, S. Inoue, K. Yamaguchi, H. Iwai, Y. Yoshida, Y. Horiike, T. Takarada, M. Maeda: Langmuir. **24** (2008) 13084.

2) J. Nakanishi, Y. Kikuchi, S. Inoue, K. Yamaguchi, T. Takarada, M. Maeda: J. Am. Chem. Soc. **129** (2007) 6694.

3) Y. Kikuchi, J. Nakanishi, H. Nakayama, T. Shimizu, K. Yamaguchi, Y. Yoshida, Y. Horiike: Chem. Lett. **37** (2008) 1062.

4) S. Kaneko, H. Nakayama, Y. Yoshino, D. Fushimi, K Yamaguchi, Y. Horiike, J. Nakanishi: Phys. Chem. Chem. Phys. **13** (2010) 4051.

MANA における研究のあゆみ

―新規バイオインターフェースを目指して：高分子材料の高次構造制御―

独立研究者　吉川 千晶

1．目的・課題

生体材料（人工材料）は今日の医療において、欠くことのできないものであるが、生体適合性が理想的ではないため、使用期間や性能には限界がある。このため、材料の生体適合性を向上させることがこの分野の重要課題となっている。

材料の生体適合性は、表面とバルク特性の総和として表現される。多くの場合、表面特性は初期的な適合性として現れ、バルク特性は長期的な適合性として現れることが多い。しかし、一般的に材料の多くは生体成分と直接接触して用いられるため、初期的な適合性を決める界面は特に重要となる。なぜなら、バルクとしての材料寿命がどれだけ長期に発現できたとしても、表面適合性が悪ければ異物反応で短期間しか使えないためである。本研究では、表面特性の重要性に鑑みて、構造制御された高分子表面を用いることで表面適合性の向上を試みてきた。

2．研究成果

表面の生体適合性（生体不活性）

表面グラフト法のひとつ、表面開始リビングラジカル重合法により得られる「濃厚ポリマーブラシ（CPB）」の構造・物性における新規性に着目し、生体相互作用ゼロ（生体不活性）界面を目指して、CPB をバイオインターフェースへ応用するための基礎研究を行ってきた。

CPB は図 1 に示すように、良溶媒中で伸び切り鎖に匹敵するほど高度に伸張しており、従来法で作製される準希薄ポリマーブラシ（SDB）とは構造が異なる。この特殊な高伸長構造がタンパクや細胞との相互作用に大きく影響すると考え、まず、バイオインターフェースとして最初に重要となるタンパクと CPB との相互作用について系統的に調べた [1]。その結果、親水性の濃厚ブラシでは、同種キャスト膜や SDB に比べてタンパクの吸着が飛躍適に抑制されること、またそれが濃厚ブラシの特異なサイズ排除効果、すなわち、ブラシ隙間の距離を閾値として、それより十分大きいタンパクはブラシ層への侵入が阻害されるために吸着が抑制されることを確認した。更に、CPB 表面では細胞接着も著しく抑制されることを明らかにした [2]。これらの結果は表面構造の制御、つまり CPB 構造が生体不活性において効果的であることを示唆する。CPB はバイオイナート表面として、タンパクや細胞の接着抑制が必要とされる様々な生体材料への応用展開が期待される。

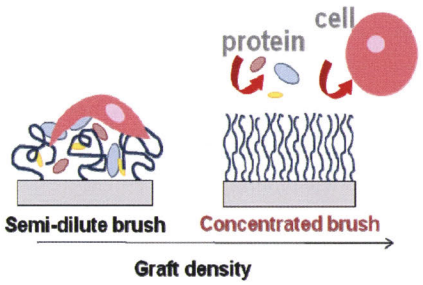


図1 濃厚ポリマーブラシ

現在は CPB 表面のタンパク・細胞抗接着のメカニズム解明に取り組んでいる。また、実材料への展開を目指し、海外企業との研究プロジェクトが進行中である。

3．今後の研究動向

最近、電界紡糸高分子ナノファイバー表面に CPB を付与するとともに、その短線維化に成功している [3]。現在、この短繊維をビルディングブロックとして用い、その高次構造化を試みている。表面構造に加えて、バルクの高次構造も制御することで、トータルで優れた生体適合性材料が実現できると期待している。

参考文献

1) C. Yoshikawa: J. Polym. Sci. Part A (2007).
2) C. Yoshikawa, Y. Hashimoto, S. Hattori, T. Honda, K. Zhang, D. Terada, A. Kishida,Y. Tsujii, H. Kobayashi: Chem. Letters 39 (2010) 142.
3) C. Yoshikawa, K. Zhang, E. Zawadzak, H. Kobayashi: STAM 12 (2011) 1.

MANA における研究のあゆみ

―鉄系超伝導、特に鉄カルコゲン化合物に関する研究―

独立研究者　津田 俊輔

1．目的・課題

昨今のエネルギー問題に対するひとつの解決法として超伝導の利用がある。しかしこれまで開発されてきた超伝導材料に関してはある程度の実用化がなされてきてはいるが、多々改善の余地がある。そこでより使いやすい材料を得るための探索・開発を目的とした。さらに新規材料は基礎的な特性が未解明であり、応用への可否や特性改善を施す上でも重要な知見が不足している。このため、基礎物性の解明を目的とした。

2．研究成果

2-1 FeSe 超伝導体の物性

鉄系超伝導体は総じてカチオン（Fe）からなる層がアニオン（As や Se）からなる層に挟まれた構造を含む。様々な構造が知られているが、もっとも単純な構造を持つ FeSe とその関連物質についての研究を行った。

鉄系超伝導は超伝導転移温度が外部圧力に敏感であることが知られている。FeSe においてはその中でもきわめて大きな圧力効果を示し、常圧で約 13K であった超伝導転移温度が約 1.5GPa で 30K 近くまで上昇することを見出した[1]。後に約 4GPa で 30K を越えるまで上昇することが報告された[2]。

FeSe を含めた鉄系超伝導体全般に関して、超伝導転移温度がアニオン層とカチオン層の距離によく相関することを見出した[3]。この結果は鉄系超伝導物質群の超伝導転移機構に局所構造が深く関わっていること、また一連の物質で共通の物理が存在することを示唆するものである。

2-2 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 超伝導体の物性

$K_xFe_{2-y}Se_2$ は FeSe の層間に K を挿入したような構造をとる。Fe サイトが一部欠損した組成で超伝導が発現することが報告された[4]。この物質に対して、試料の純良化と電気抵抗より上部臨界磁場を求めて報告した[5]。

非超伝導組成の試料においては欠損の秩序化が生じ 4 回対称性が破れ 2 回対称性が現れることが報告されている。一方で超伝導組成の試料では秩序化は顕著には現れない[6]。ラマン分光より、4 回対称性が保たれていることを見出した[7]。

3．今後の研究動向

鉄系超伝導物質の超伝導転移機構は普遍的に局所構造に密接な関係があることを明らかにしてきた。一方で電子状態と超伝導機構の相関を指摘する声も強い。また現在の転移温度は最高でも 55K 程度であるが、実用化を目指す場合転移温度が液体窒素温度（77K）を超えることが求められる。したがって学術的にも応用化の上でも転移温度上昇への処方箋を得ることが必要であろう。

参考文献

1) Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi and Y. Takano: Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 152505.
2) S. Masaki, H. Kotegawa, Y. Hara, H. Tou, K. Murata, Y. Mizuguchi and Y. Takano: J. Phys. Soc. Jpn **78** (2009) 063704.
3) Y. Mizuguchi, Y. Hara, K. Deguchi, S. Tsuda, T. Yamaguchi, K. Takeda, H. Kotegawa, H. Tou and Y. Takano: Supercond. Sci. Technol. **23** (2010) 054013.
4) J. Guo, S. Jin, G. Wang, S. Wang, K. Zhu, T. Zhou, M. He and X. Chen: Phys. Rev. B **82** (2010) 180520(R)
5) Y. Mizuguchi, H. Takeya, Y. Kawasaki, T. Ozaki, S. Tsuda, T. Yamaguchi and Y. Takano: Appl. Phys. Lett. **98** (2011) 042511.
6) W. Bao, G. N. Li, Q. Huang, G. F. Chen, J. B. Chen, J. B. He, M. A. Green, Y. Qiu, D. M. Wang, J. L. Luo and M. M. Wu: arXiv:1102.3674.
7) S. Tsuda, Y. Mizuguchi, H. Takeya, T. Yamaguchi and Y. Takano: submitted.

MANAにおける研究のあゆみ

―新しい白金ナノ構造の合成とその応用―

独立研究者　山内 悠輔

1．目的・課題

触媒として高い活性を持つことが知られている白金は、現在まで電池などの電極や工業触媒（自動車の場合は排気ガスの浄化触媒）として広く用いられている。白金の表面積を大きくすると、露出している白金の表面積が増加するため、触媒としての機能が活性化することが期待できる。ナノ構造化することで、通常の粉末よりも大幅に表面積を広くすることが可能になる。希少元素の使用量を減らす最近の社会の動きからも、少量の白金で大きい表面積を実現し、高い触媒活性を示す新たな白金ナノ材料の開発が求められてきている。このような背景の中、メリポーラス物質合成の技術を適用し、ナノファイバー、ナノチューブ、ナノ粒子、メソ（ナノ）ポーラス物質などの様々な白金ナノ材料の合成に成功してきた[1~6]。

2．研究成果

メソポーラス金属は、骨格が金属のみから形成されており電気伝導性の高いメソ多孔体であり、従来の無機酸化物系メソポーラス物質とは異なる応用が期待される。近年、界面活性剤からなるリオトロピック液晶を直接鋳型として用いる方法が提案され、溶媒揮発法と電気化学プロセスを組み合わせることにより、一段階で高規則性のメソポーラス金属を合成することができるようになった。まず、界面活性剤、金属イオン種、水、揮発性有機溶媒からなる前駆溶液を作成し、導電性基板上にキャストする。その後、有機溶媒が揮発するにつれ、溶液内の界面活性剤濃度が高くなり、リオトロピック液晶相が形成する。この液晶中において金属イオンを電気化学的な手法（化学還元法、無電解析出法、電析法）により還元析出を行うことにより、金属メソ構造体を合成し、最後に溶媒抽出で界面活性剤を除去することによりメソポーラス金属が得られる。

最近では、分子サイズの大きなブロックコポリマーで液晶を作成することで、これまでにない10nmを超える大きなメソ孔径を有するメソポーラス白金の合成に成功している。今までのメソポーラス金属の孔径は、3nm程度に限られており、大きな分子の取り込みや物質の拡散をより良くするためには細孔が小さすぎていた。

最近では、低濃度界面活性剤の水溶液からでも、還元剤を添加するだけで、高い表面積を有する金平糖状のナノ構造を有する白金ナノ粒子（白金ナノ金平糖と名づけた）を高速で合成できることがあきらかになった。還元剤を投入してから、およそ10分間でナノ粒子を大量に合成でき、白金イオンの収率も100%であった。更に、還元剤の量を制御することで、均一な粒子径を実現し、ナノ粒子が完全に分散した溶液としても得ることができる。生成物の表面積は55 m^2/g以上あり、今までに報告されているすべての白金ナノ材料中で最も高い表面積を示した。高分解の透過電子顕微鏡の観察から、生成物はfcc構造に配列しているPt原子に起因する格子縞が確認され、各々の金平糖ナノ粒子は高い結晶性を有していた。このように高い結晶度を有しているため、ナノ構造の耐久性は250度までであり、従来のPtナノ粒子では不可能であった高い熱的安定性も実現している。

3．今後の研究動向

上記に示した合成技術は、様々な金属・合金系に適用でき、組成・形態の両面から用途に合った電極材料を今後テーラーメイドでデザインできる。実際の応用も見据え、第一段階の応用ターゲットとして、環境負荷低減・省エネルギーのための次世代エネルギーデバイス用電極の開発は緊急の課題である。

参考文献

1) L. Wang, Y. Yamauchi: J Am Chem Soc, 2010, **132** (39), 13636-13638.
2) A. Takai, Y. Yamauchi, K. Kuroda: J Am Chem Soc, **132** (1) (2010) 208-214.
3) L. Wang, Y. Yamauchi: J Am Chem Soc, 2009; **131** (26): 9152-9153.
4) Y. Yamauchi, M. Komatsu, M. Fuziwara, Y. Nemoto, K. Sato, T. Yokoshima, H. Sukegawa, K. Inomata, K. Kuroda: Angew Chem Int Ed, **48** (42) (2009) 7792-7797.
5) Y. Yamauchi, A. Sugiyama, R. Morimoto, A. Takai, K. Kuroda: Angew Chem Int Ed, **47** (29) (2008) 5371-5373.
6) Y. Yamauchi, A. Takai, T. Nagaura, S. Inoue, K. Kuroda: J Am Chem Soc, **130** (16) (2008) 5426-5427.

MANA における研究のあゆみ

―グラフェン材料を用いた量子デバイスの開発―

独立研究者　森山 悟士

1．目的・課題

本研究では、2 次元ナノカーボン電子系である単一原子層グラファイト（グラフェン）を量子ナノデバイス構築材料として利用するデバイスプロセス技術を開発する。そして実際に基本素子を作製して単電子エレクトロニクス、さらには量子情報処理システム応用のための基礎技術、デバイスの量子物性を明らかにすることを目的とした。グラフェンは sp^2 結合した炭素原子がハニカム状に並んだ、単原子層からなる 2 次元構造であり、特異な 2 次元電子系を形成する。最先端の半導体微細加工技術によるトップダウンプロセスを用いて、直接その 2 次元構造をナノレベルに加工することにより、量子細線、量子ドット等のナノデバイス構造を作製することができる。特に 2 次元的に広がったシート構造の特徴から、単体ナノデバイス素子同士の結合やインターフェースの形成を同じグラフェンシート上に作製することができるため、単体基本素子の動作が実現できれば、これまで実現が困難であった「集積化した」新機能デバイスシステムの構築に大きく近づけると考えられる。

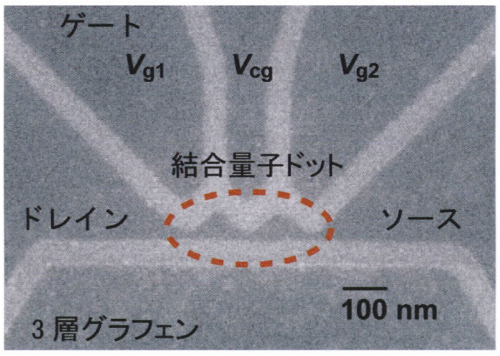
2．研究成果

2-1 デバイス作製プロセスの開発

クリーンルーム環境下における超微細加工技術・リフトオフプロセスを駆使してグラフェン量子デバイスの作製プロセスを確立した。基板材料である SiO_2/Si 基板にグラフェンを取り付けた後に、ラマン分光測定法を用いたグラフェンの層数の識別を行った。そして、ナノメートルサイズの微小電極を電子線ビームリソグラフィと真空蒸着技術を用いて作製し、グラフェンに対してオーミック接合をとる。さらに、電子線リソグラフィと反応性イオンエッチング技術を組み合わせた超微細加工技術を用いてグラフェンシートを直接加工することによってナノ量子構造素子を作製することに成功した[1, 2]。

2-2 グラフェン結合量子ドットの実現

基本的な量子デバイスとして、量子ドットを 2 個連結した 2 重結合量子ドット構造を作製してその電子輸送特性を調べ、単一電荷状態制御とドット間のトンネル結合の制御に成功した。図に作製したグラフェン 2 重結合量子ドット素子の電子顕微鏡写真を示す。図の濃い灰色部分が 3 層グラフェンであり、デバイス作製プロセスによって加工され、削りとられた部分である。点線で囲まれた三角形の部分が量子ドットに相当し、2 つ直列につながっている。極低温（30 mK）での量子輸送現象の測定から、量子ドット内の電子数の制御、量子ドット間の結合の制御が全て電圧によってコントロールできる、チューナブルな結合量子ドット素子を実現した[1-3]。



3．今後の研究動向

今回作製されたグラフェン結合量子ドット素子は、最も基本的な集積化ナノデバイスであり、グラフェンシートの 2 次元的に広がった構造を活かして、さらなる大規模な量子ドット集積回路の作製、さらには単一スピン状態の生成と制御等の量子ドット素子の機能性向上へと研究を進めていく。

参考文献

1) S. Moriyama, D. Tsuya, E. Watanabe, S. Uji, M. Shimizu, T. Mori, T. Yamaguchi, and K. Ishibashi: Nano Lett. **9** (2009) 2891.
2) S. Moriyama, Y. Morita, E. Watanabe, D. Tsuya, S. Uji, M. Shimizu, and K. Ishibashi: Sci. Technol. Adv. Mater. **11** (2010) 054601.
3) 森山悟士、石橋幸治: パリティ **25** (2010) 40.

MANA における研究のあゆみ

—高圧技術を用いた新しい強誘電体材料、磁性材料、およびマルチフェロイック材料の探索—

独立研究者　Alexei A. Belik

1．目的・課題

マルチフェロイック系において(反)強誘電体、(反)強磁性、および強弾性のうちの2つまたは3つすべてが同一の相に観察される。これらの系は、磁場による電気特性の制御および電界による磁気特性の制御ができるので、幅広い技術用途を持つ可能性がある（図1）。こうした用途には、例えば、マルチプルステートメモリーエレメントが含まれる。マルチフェロイックスは、先進的な調製と技術の特性づけによって、近年において再び関心を引き起こし、固体および材料の研究の最前線に戻ってきた。しかしマルチフェロイック材料の分野では、次の2つの大きな問題が依然として存在している。すなわち、(1)室温（RT）および室温以上で行われるマルチフェロイック特性を用いた材料の調製、(2)異なるオーダーのパラメータを強く結合した材料の調製である。

本研究は、先進的な高圧合成技術を用いて、室温でペロブスカイト型構造の新マルチフェロイック材料を開発することを目的とする。また、強誘電体特性およびマルチフェロイック特性（これらの特性は、既知の材料と比べて優れた特性を備えるであろう）を備える環境に優しい新しい無鉛材料を発見して開発することを期待している。これらの材料の最も魅力的な用途は、不揮発性強誘電体ランダムアクセスメモリー（FeRAM）エレメントである。

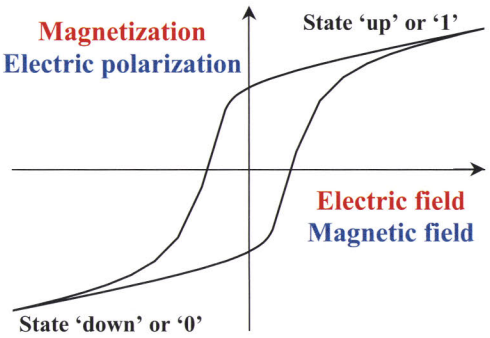


図1 強誘電体／強磁性ヒステリシス・ループ：多くのメモリーエレメントの基礎

2．研究成果

2-1 室温（RT）付近での新マルチフェロイックスの開発 [1,2]

高圧を用いて新しいペロブスカイト材料 $(In_{1-x}M_x)MO_3$ (M = Mn および $Mn_{0.5}Fe_{0.5}$)を調製することができた。これらの材料は、RT付近で自発的分極および磁気を有するマルチフェロイックに変化した。この成果は、RTでのマルチフェロイックスの開発に有意義な貢献をしており、薄膜研究やIn系ペロブスカイトの将来の改良に対する広範な可能性を切り開いている。本研究の成果はまた、ペロブスカイト型材料の調製のための新しい方法も提示している。$(In_{1-x}M_x)MO_3$ は、ペロブスカイト A サイトで Mn^{2+}イオンを含み、プロブスイト B サイトで Mn^{3+} および Mn^{4+}イオンを秩序化したことによって、非常に特異なまったく普通ではない材料である。

2-2 マルチフェロイック $BiMnO_3$ の構造的および物理的特性に及ぼす酸素含量の影響の調査 [2]

$BiMnO_3$ の強誘電体特性は依然として議論の的となっている。我々は、$BiMO_{3+\delta}$ の構造的および磁気的特性に及ぼす酸素含量の影響を理解しようと試みた。$BiMnO_{3+\delta}$ におけるδの変化は、強磁性絶縁体からスピングラス絶縁体への変化に帰着する。すなわち結晶構造は、C2/c(I) から C2/c(II)へ、さらに $P2_1/c$ から Pnma(II)へと変化する。

2-3 最高の T_C を備えた新しい半導性強磁性体 $Bi_3Mn_3O_{11.6}$ の発見 [3]

高圧で調製できる $Bi_3M_3O_{11+\delta}$への酸素含量の影響を検討調査した。この相は興味深い磁気特性を示している。特に、$Bi_3Mn_3O_{11.6}$ が、半導性強磁性体材料に対して最高の強磁性転移温度を示すことを発見した。

3．今後の研究動向

興味深い磁気特性を備える $Bi_3M_3O_{11+\delta}$族型材料およびマルチフェロイック材料のようなSc系ペロブスカイト族に研究を拡大する。

参考文献

1) A.A. Belik, T. Furubayashi, Y. Matsushita, M. Tanaka, S. Hishita and E. Takayama-Muromachi: Angew. Chem.: Int. Ed. **48** (2009) 6117.
2) A.A. Belik, Y. Matsushita, M. Tanaka and E. Takayama-Muromachi: Angew. Chem.: Int. Ed. **49** (2010) 7723.
3) A. A. Belik, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, K. Kosuda and E. Takayama-Muromachi: J. Am. Chem. Soc. **132** (2010) 8137.
4) A.A. Belik and E. Takayama-Muromachi: J. Am. Chem. Soc. **131** (2009) 9504 and **132** (2010) 12426.

MANA における研究のあゆみ

―多官能性ナノ多孔質材料―

独立研究者　Ajayan Vinu

1．目的・課題

ナノ多孔質材料は、高比表面積、大きな細孔比容積、化学的不活性、および優れた化学的および機械的安定性など注目すべき特性を持つので、近年では非常に注目を集めてきた。すなわち、吸着、触媒作用、分離、浄化プロセス、光学、およびエレクトロニクスなどへの応用が可能なナノ多孔質材料である。ナノ多孔質材料は、水素化、水素化分解、水素化脱硫、ヒドロキシル化、アルキル化、アシル化、一酸化窒素還元、一酸化炭素酸化を含む多様な触媒として幅広く使用されてきた。ベンゼン、トルエン、四塩化炭素をはじめとする水銀、ヒ素、カドミウム、亜鉛、鉛といった複数の有毒元素の吸着特性に関する広範な研究も行われた。しかし残念ながら、現在までの研究の進捗は、多孔質シリカ材料だけに限られている。これらの材料には、水の安定度および機械的安定度が低いという欠点がある。それゆえこの研究では、シリカ以外の材料、特に窒化物と炭化物のナノ多孔質材料を開発するという難題に取りくんだ。

2．研究成果

過去5年間で、多孔質窒化物などの新しい研究を行い、異なるテクスチャー・パラメータおよび多機性の新しいナノ多孔質材料を作製する新しいコンセプトを提示した。それらの構想概念の一部を下記に列挙する（図1を参照）[1-8]。

1. 作製可能な細孔構造をもつ世界初のナノ多孔質窒化物材料およびテクスチャー・パラメータ（同パラメータにより新しい研究分野が創出された）の発見。

2. 炭素ナノケージ、炭素ナノクープ（nanocoop）、フラーレンを含む複数の新しいナノ多孔質炭素基材料の発見、およびそれらの材料の燃料電池、吸着、分離への応用。

3. 世界初のナノ多孔質窒化ホウ素、窒化炭素ホウ素、窒化ホウ素バッキーボール、フラーレンの合成のための新しいコンセプトの導入。また異なる官能基を持つ多孔質炭素の機能化、およびこれらの材料をセンサーとして使用するための自己積層化 LBL による自動組立ての初めての実証。

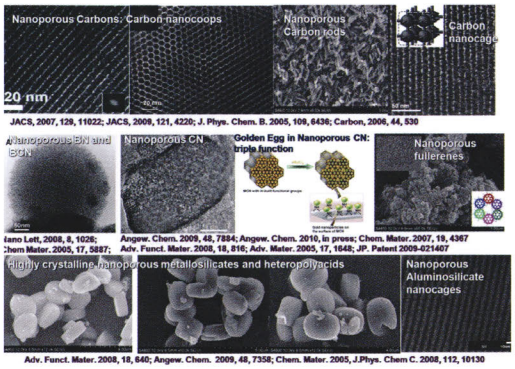


図1　過去5年間に我々のグループ内で作製された多元素と多機能を備えた種々のナノ多孔質材料

3．今後の研究動向

巨大表面積、大きい細孔直径、および均一な細孔径分布をもつ金属リン化物または窒化物を含み、細孔チャネル内が金属および／または金属酸化物ナノ粒子で修飾されたナノ多孔質半導体を開発し、CO_2 を燃料へ転換することに応用する計画を立てている。こうした計画は、極めて革新的で挑戦的なものである。

参考文献

1) A.Vinu, K. Ariga, T. Mori, T. Nakanishi, S. Hishita, D. Golberg, and Y. Bando: Adv. Mater. **17** (2005) 1648.
2) A.Vinu: Adv. Func. Mater. **18** (2008) 816.
3) K. Ariga, A. Vinu, M. Miyahara, J.P. Hill, and T. Mori: J. Am. Chem. Soc. **129** (2007) 11022.
4) K. Ariga, A. Vinu, Q. Ji, O. Ohmori, J.P. Hill, S. Acharya, J. Koike, S. Shiratori: Angew. Chemie Intl. Ed. **47** (2008) 7254.
5) Qingmin Ji, Itaru Honma, Seung-Min Paek, Jonathan P.Hill, A. Vinu, and Katsuhiko Ariga: Angew. Chemie Intl. Ed. **49** (2010) 9737-9739.
6) K.K.R. Datta, B.V. Subba Reddy, K. Ariga, and A. Vinu: Angew. Chemie Intl. Ed. **49** (2010) 5961-5965.
7) A. Vinu, P.Srinivasu, D.P. Sawant, T. Mori, K. Ariga, J.S. Chang, S.H. Jhung, V.V. Balasubramanian, and Y.K. Hwang: Chem. Mater. **19** (2007) 4367.
8) X. Jin, V.V. Balasubramanian, S. T. Selvan, D.P. Sawant, G.Q. Lu, and A.Vinu: Angew. Chemie Intl. Ed. **48** (2009) 7884.

MANAにおける研究のあゆみ

—量子閉込め金属酸化物ヘテロナノ構造体の水性設計、電子構造、およびサイズ依存効果—

独立研究者　Lionel VAYSSIERES

1．目的・課題

本研究は、費用効果が高い大規模な作製技術による、再生可能エネルギー、環境、および健康[1]向けの多機能性ヘテロナノ物質とデバイス創製を目ざして、ナノスケールおよび量子閉込め現象を用いた新世代のクリーンな金属酸化物材料を開発することを目的とする。すなわち、量子閉込め金属酸化物ヘテロナノ物質をベースとする構造体とデバイス作製を目的とする。水中での化学的な成長による低コストかつ大規模な材料製造化学から、太陽光水素生成、光電装置、センサ、およびナノ毒性学的の研究を行い、量子ドットと表面制御ナノ粒子によって一連の新規な材料を開発している。

2．研究成果

垂直配向した量子ロッドアレイで構成される新規な可視光活性酸化鉄ベース半導体の電子構造、および構造的、光学的、光電気化学的な基本特性を総合して評価した。ドープしたものとしない量子ドットにより、束状になった酸化鉄量子ロッドは感光性をもつようになった（図1、右）。これらのドットは、中間バンド効果によって、完全に可視スペクトルを吸収すると同時に、中性pHでの直接水分解により得られる。唯一の電解液として、地球上で最大で無料の天然資源である海水が利用可能になる。効率的で低コストの太陽光水素生成のため電解質といえるだろう[2]。さらに、垂直配向物質を追加すると、光電効果[3]、またはガスセンサ[4]として首尾よく応用できるようになる。

一方、この研究の別の側面として、界面活性剤を用いないで、したがってその表面の酸性度と特性を制御することをしないで、組織やサイズを調整して量子ドットをも作成した。また、そのモデル化にも関わった。金属および半導体の物理特性および電子構造へのサイズの影響は、一般に、すでに文献であきらかにされている。しかし材料の化学的特性、および特に水和金属酸化物の表面化学への量子ドットサイズの影響はほとんど報告されなかった。そのような影響は、構造と特性の基本的理解に、あるいはナノ毒性学の研究に大いに関係していると考えられる。表面特性のモデル化の最新の進歩によると、理論と実験が素晴らしく一致し、その結果、スピネル酸化鉄の構造依存性の活性表面が開発された[5]。

最近では、界面活性剤を使用しないで、大量のアナターセ型粋純 TiO_2 量子ドットが合成された。熱力学的および動力学的に安定した TiO_2 の様々な濃度の水性懸濁液が得られた。この液から、超遠心分離によって TiO_2 粉末が抽出できた。図1（左）に、低温にて水中で合成されたアナターセ型 TiO_2 の安定した典型的な水性懸濁液の高分解能透過型電子顕微鏡画像を示す。

3．今後の研究動向

今後の開発では、電子軌道および界面工学による最大限の可視光活性半導体の合成技術と、大規模な作製技術とを結合することを行う。この特別の目的のために合成する新しい種類の半導体ヘテロナノ接合を検討する。海水およびオプトナノエレクトロニクスの光酸化だけでなく、大光電力発電（第三世代太陽電池）についても低コスト利用を可能にするであろう。

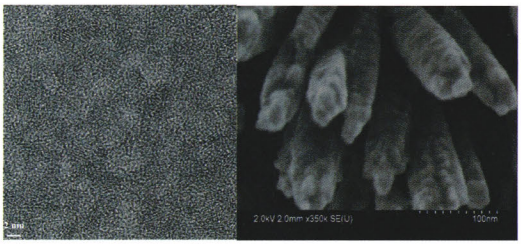


図1 1-2nmの量子ドットで構成されるアナターセ型TiO_2の安定した水性懸濁液のHRTEM(左)画像および量子ロッドとドットで構成される酸化鉄ベースヘテロナノ構造体の垂直配高アレイの高分解能走査電子顕微鏡画像

参考文献

1) F. Rosei, L.Vayssieres, P. F. Mensah: Adv. Mater. **20** (2008) 4627.
2) L.Vayssieres:「直接的な太陽光水素生成のための量子閉込め可視光線活性ナノ構造体」,『太陽光水素およびナノテクノロジーについて』, L.Vayssieres編 (Wiley, 2009) Ch. 17, pp. 523-558.
3) L.Vayssieres 他: Adv. Mater. **17** (2005) 2320; L.Vayssieres and M. Graetzel, Angew. Chem. Int. Ed. **43** (2004) 3666.
4) L.Vayssieres and X.W. Sun: Sensor Lett. **6** (2008) 787; C.X. Wang 他: Nanotechnology **17** (2006) 4995.
5) L.Vayssieres, Langmuir: 招待論文, 投稿中 (2011).

MANA における研究のあゆみ

―グラフェンの特異なナノスケール効果の解明―

独立研究者　若林 克法

1．目的・課題

ナノ炭素物質では、炭素原子骨格が作るπ電子ネットワークの幾何学的な構造が、系の電子・スピン物性を強く支配する。

本研究では、グラフェンにおけるナノサイズ効果や端の形状効果などの原子スケールでの構造効果と、電子輸送現象、磁性、ラマン分光特性などの物理特性や電子物性との相関を理論的に解明する。さらに、将来のナノグラフェンを活用した電子デバイスを実現するための基盤となる基礎理論を整備することである。

2．研究成果

2-1 背景

ナノサイズ炭素系物質は、フラーレンや炭素ナノチューブの発見以来、物性物理学、化学、材料科学、電子工学の各分野で大きな関心を呼び、ナノテクノロジー/ナノサイエンスを基本物質として脚光を浴びている。これらの物質では、炭素原子骨格が作り出すπ電子ネットワークの構造が、フェルミ準位近傍の電子状態を支配し、系の電子物性を特徴づける。

しかし、ナノスケールサイズのグラフェン(以下、ナノグラフェン)では、端の環境にある炭素原子とバルクの環境にある炭素原子の数が同等であるため、端の効果を無視することはできず、端の形状がフェルミ準位近傍の電子状態に強い影響を及ぼす。グラフェンには、『アームチェア端』と『ジグザグ端』の2種類の特徴的な端の形状がある。特にジグザグ端は、電子が端に局在した非結合性分子軌道状態(『エッジ状態』)を形成する。そのため、フェルミ準位近傍にほとんどフラットなバンドが現われ、非常に大きな状態密度のピークを与える。単層のグラフェンでは、フェルミ準位での状態密度はゼロであることから、ナノグラフェン/ナノグラファイトの電子物性は、バルクグラファイトとは大きくこと異なり、全く新規な電子・スピン物性を有する可能性を持っている。また、それらの機能を活用した新しいデバイスが創製される可能性がある。

2-2 電子輸送特性の解明

ナノグラフェンリボンの量子輸送特性について、大規模数値計算によって解析を行い、ナノカーボン電子スピン素子を設計するために必要となる基礎物性を明らかにした。

(1)ナノグラフェンの電子物性は、端の形状によって大きく変化することが知られている。特に、ジグザグ端があると、エッジ状態がフェルミ準位近傍に形成され、ほとんど分散のない平坦なバンドが現れる。このエッジ状態に起因するサブバンドのため、バレー間散乱が抑制される状況では、ジグザグ端をもつグラフェンナノリボンは、一方通行チャンネルをもつ量子細線となることを指摘した。この一方通行チャンネルの存在によって、ジグザグ型エッジを有するナノリボンでは、長距離型不純物に対して電子伝導の影響を受けにくく、完全伝導チャネルを有することを示した[1)]。

(2)リボンの幅が異なる二つのナノリボンを接合する系について、そのコンダクタンスの振る舞いを調べた。ジグザグ端におきるエッジ状態にために、低エネルギー領域に、コンダクタンスがゼロになる反共鳴状態が現れる。この反共鳴状態の出現条件とジャンクション形状の関係を示した。エッジ形状を制御することによって、低エネルギーでの伝導特性が制御可能であることを示した[2)]。

3．今後の研究動向

グラフェンのフェルミ準位近傍の電子状態は質量ゼロのディラック方程式で記述されることから、グラフェン中の電子はディラック電子とも称される。ディラック電子状態は、ある種の有機導体や、トポロジカル絶縁体でも出現すると考えられており、今後これらの分野と交流も活発なると考えられる。

参考文献

1) K. Wakabayashi et.al.: New J. Phys. **11** (2009) 095016.
2) M. Yamamoto, K. Wakabayashi: Appl. Phys. Lett. **95** (2009) 082109.

MANA における研究のあゆみ

ーレーザー励起光電子を用いた新規表面分光法の開発ー

独立研究者　荒船 竜一

1．目的・課題

光もしくは電子をプローブとした分光学的アプローチで表面現象および表面物性を調べ、得られた知見と技術の工学的活用法を探ることを目的として研究を進めている。特に新奇な表面分析手法を開発し、これまで「見る」ことができなかったエネルギー、時間領域における表面現象を観測することを目指している。

現在、光電子の非弾性放出現象を利用した表面・界面の振動情報をプローブする手法を開発する研究に注力している。波長可変レーザーを励起光として、放出される超低エネルギー光電子を高エネルギー分解能、高波数分解能、高時間分解能で分光し、表面吸着種における低エネルギー振動モードのダイナミクス、物質界面の電子状態等を明らかにし、その応用への道筋をつけたいと考えている。

2．研究成果

2-1 二光子光電子分光による表面鏡像共鳴の分散関係

レーザー等によって効率的に励起される超低速光電子が表面振動素励起との散乱断面積が高いことをこれまでの研究で見いだしている[1)]。しかしながら、その詳細なメカニズムは解明されてはいない。系統的な測定、解析によって励起されるフォノンの波数ベクトルが光励起された電子の波数ベクトルと一致すること、そのために、非弾性励起過程においては、真空準位近傍に非占有準位が必要であり、双極子・衝突散乱ではなく共鳴散乱が支配的であると考えている[2)]。しかしこれも推論にすぎず実験的な検証が必要である。これらの推論を決定づけるためには、固体表面における真空準位近傍の電子構造の詳細を明らかにする必要がある。しかし非占有準位を詳細に調べた研究例は少なく振電相互作用の観点から行われたものはない。

そこで、二光子光電子分光を用いた固体表面上に形成される非占有準位の電子構造を観測する研究を開始した。図1に測定結果を示す。試料は Cu(110) 表面である。まだ予備的なデータであるが、非占有鏡像共鳴に由来するピークが現れていることがわかる。注目すべき点はその幅が Cu(001)表面（この表面では光電子の振動励起が起こらない。）に現れる鏡像準位のピーク幅[3)]にくらべ 10 倍以上広いことである。この広いピーク幅は鏡像共鳴が固体表面の電子状態との混成が強いことを意味しており、この強い混成が光励起状態における強い電子–格子相互作用につながると考えている。

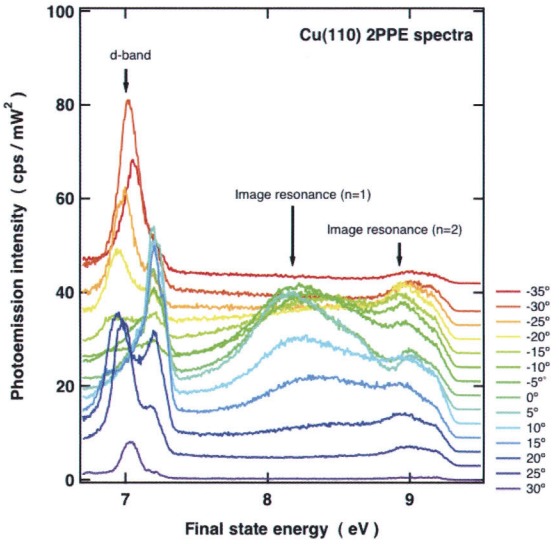


図1 Cu(110)表面の二光子光電子スペクトル

3．今後の研究動向

今回は金属単結晶表面という解析の容易な系を選んだが、本質的にはこの手法は試料系を選ばない。多様な試料に対して本手法を適用するころによって、励起された電子準位における電子–格子相互作用を明らかにしていく。

参考文献

1) R. Arafune, K. Hayashi, S. Ueda, Y. Uehara, and S. Ushioda: Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 207601.
2) R. Arafune, M. Q. Yamamoto, N. Takagi, and M. Kawai: Phys. Rev. B **80** (2009) 073407
3) U. Höfer et al.: Science **277** (1997) 1480.

元素戦略センター

元素戦略センターのあゆみ

―我が国の活力源素材技術を支える元素戦略の構築に向けて―

元素戦略センター長　原田 幸明

1．目的

限られた資源・地球環境の中で、我々がどのように資源を利用し物質・材料を使っていくかは、日本だけでなく世界の持続可能性に大きな影響を与える問題である。またこの問題は、地球温暖化のためのイノベーションが希少な資源の逼迫感を強めたり、資源の微小利用につながるナノ物質化が多くのエネルギーを必要とするなど、複雑なトレードオフ関係の中にある問題でもあり、資源利用や材料開発にはそれらを考慮した戦略性が求められている。元素戦略センターでは、資源利用、材料開発の戦略を構築するためのもととなる、資源リスクの現状や、その評価指標、物質・材料の使われ方やフロー、蓄積量など現在の状況を把握するためのデータや情報を整備し発信してきた。

2．活動概要

元素戦略センターのセンターとしての活動は2009年からであるが、それ以前から「元素戦略クラスター」として、NIMS内部での元素戦略関係の横断的連絡組織として活動をしてきた。

センター以前の活動として重要なものは「元素戦略アウトルック」の作成であり、そこでは、資源の現状に対しての総括的な情報を整備するとともに、「減量」「代替」「循環」の元素戦略研究におけるNIMSのポテンシャルを明らかにした。

以降、研究成果に述べるような元素戦略に関わる資源情報の分析、発信とともに、外部有識者を組織して元素戦略の次のフェイズのカギとなる事項の検討を進めた。それは

「ベッセマー+200: 2050年の鉄鋼技術」
「希土類磁石のリサイクル技術」
「有機・ナノ・冶金融合レアメタルの新抽出技術」

の3つの委員会である。これらは、元素戦略の調査分析統括ともども、第三期中期計画においても元素戦略材料研究センターの活動として継続される予定である。

3．研究成果

3-1 2050年の金属消費

世界の資源需要が急増する中でその増加傾向を予測することは元素戦略にとって不可欠である。そこで、図1に示すように、一人あたりの金属の消費を同じく一人あたりのGDPと関係づけることによりパターン化し[1]、それに基づいて2050までの金属需要の予想[2]を行った。

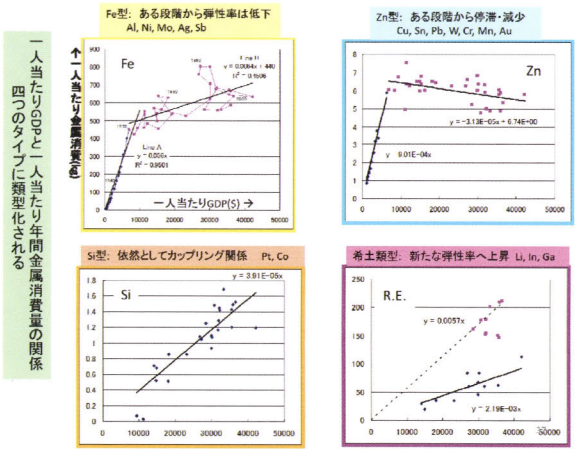


図1 GDPと金属消費の関係のパターン化

図2は、その結果を現有埋蔵量を基準にまとめたもので、多くの金属が現有埋蔵量をはるかにしのぎ、さらに経済限界下の鉱量である埋蔵量ベースをもしのぐ消費予測になることを明らかにした。

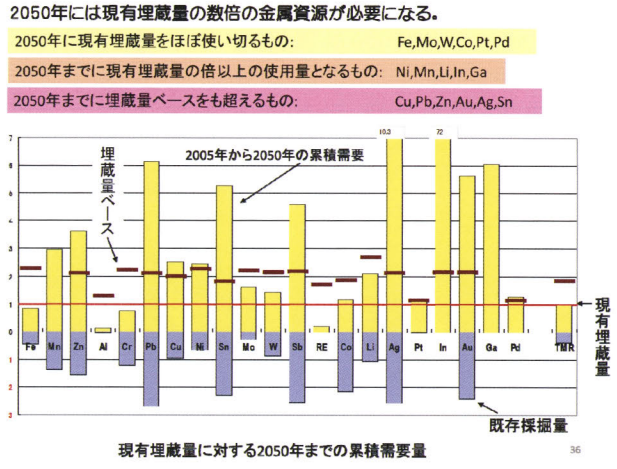


図2 現有埋蔵量に対する2050年の各金属の消費予想

3-2 我が国の都市鉱山蓄積

リサイクルを資源確保の観点で位置づけるためにはリサイクルで確保可能な資源量の把握が必要である。その第一歩として、国内流入から海外流出を差し引くという簡単な形での蓄積量推定を行った。従来は製品としての海外流出量が見積もれなかったものを、産業連関分析と貿易統計分析を結びつけることでそれを行った[3]。

図3がその結果の一例であり、様々な形で蓄積されている資源をうまく活用できれば、資源国の埋蔵量に匹敵する量の金属が国内に分散していることが示された。

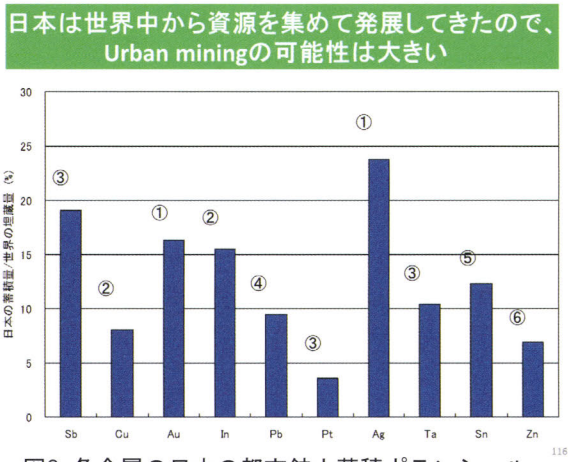


図3 各金属の日本の都市鉱山蓄積ポテンシャル

この蓄積ポテンシャルを「鉱山」としていくためにはより詳細な分析が必要であり、その一つとして電子製品中のレアメタルの分析を進めた。図4はその一例であり[4]、いくつかの金属の天然鉱山の鉱石品位も図中に示しており、個別製品においても天然鉱山より優れた資源となりうる可能性を示している。

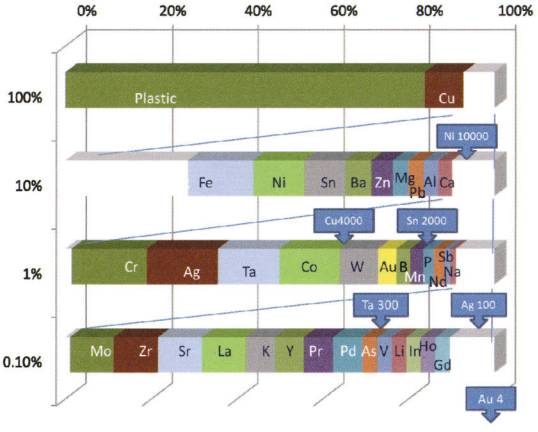


図4 携帯電話機の元素構成と天然資源との比較

3-3 活力源としての素材産業の重要性を指摘

世界的な中での我が国の素材産業の位置をつかむために、国際的なトレードフローと各国の貿易構造の分析を行った[5]。

その結果、図5に示すように20世紀末の我が国の国際競争力を牽引してきた電子や機械が低迷する中でこれからどの領域がそれに代わる役割を果たすかが将来を見通す大きな議論となっているが、貿易動向の分析の中から、工業素材（Engineering Material）が1990年代から輸出に占める割合を着実に伸ばし、いまや20%台を超えて機械、電子を凌ぐ割合に達していることを明らかにした。これは、従来、鉄、非鉄、化学などに分散していた工業材料関係の分類を工業素材として整理しなおしたもので、ターゲット材、光ケーブルなどとともに非鉄素材などもこれらの伸びに関係している。また図に示すように、2008年の経済ショック以降も輸出占有割合という点ではむしろ増加傾向であり、今後の日本経済にとって“工業素材”が果たす役割が大きいことを意味している。

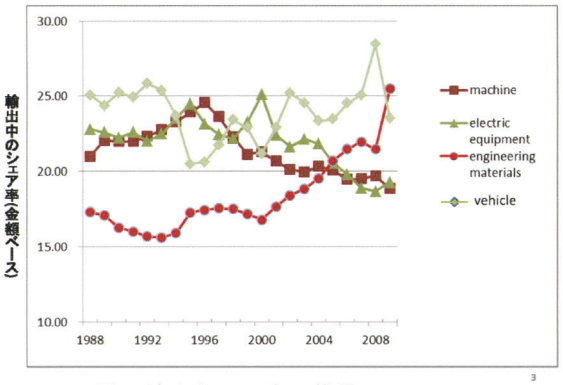


図5 輸出シェア率の推移

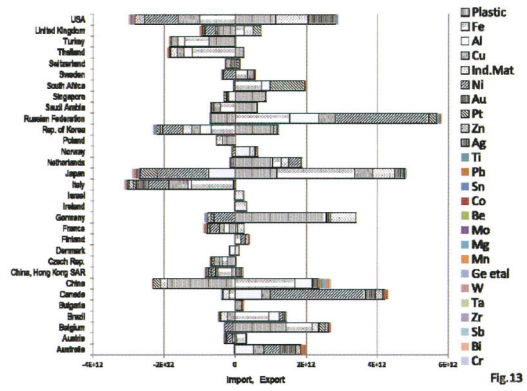


図6 国ごとの素材の輸出と輸入

3-4 都市鉱山開発の戦略

都市鉱山の開発において、むやみに目の前にあるものをリサイクルするだけでは戦略的対応はできない。都市鉱山の開発においては、

① 分散の壁
② 廃棄物の壁
③ コストの壁
④ 時代の壁

の４つの壁があるとして、その解決の技術およびシステム面での方向性を明らかにしてきた。

その具体的な取り組みのひとつが、つくば市と NIMS の協力によるつくば市の小型家電回収である（図 7）。これは、①分散に対する分散型の処理システムを地域で構築するとともに、②安価な分離技術を NIMS が提供指導し、さらに業者との連携の際に問題になる③廃棄物を減量してリサイクル業者に引き渡すシステムである。

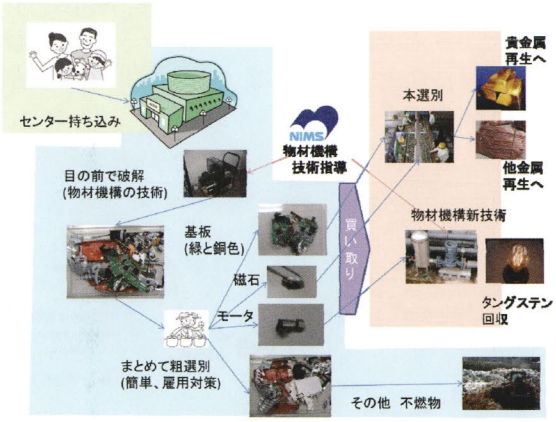


図 7 つくば市の小型家電リサイクルへの NIMS の協力 [6]

さらに、サプライチェーンの中で都市鉱山を位置づけることが、高機能素材を活力源とするうえで必須であることの提言を続けている。

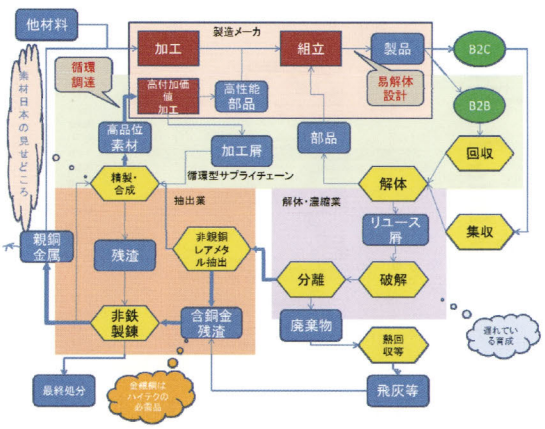


図 8 サプライチェーンとしての都市鉱山開発 [7]

3-5 代替戦略

代替戦略は、減量、循環とならぶ元素戦略の重要なアプローチであるが、従来は当面の回避策として低く見られてきた。それに対し、NIMS の先端研究を結集した「元素戦略アウトルック」の作成を通じて、“電子・原子構造に基づく機能代替”という “抜本的代替”の方向を明確にした。その代表的なもののひとつが、図 9 のラティスエンジニアリングである。

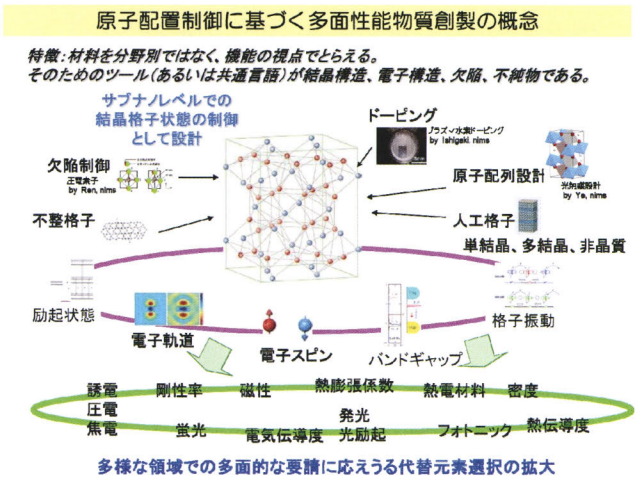


図 9 ラティスエンジニアリングの基本概念 [8]

さらに、「動き出したレアメタル代替戦略」を出版し、元素代替技術の方向性と可能性を広く明らかにした。



- 日刊工業新聞社
- 2100円
- A5判 232頁
- 2010年11月

http://pub.nikkan.co.jp/books/detail/00002106

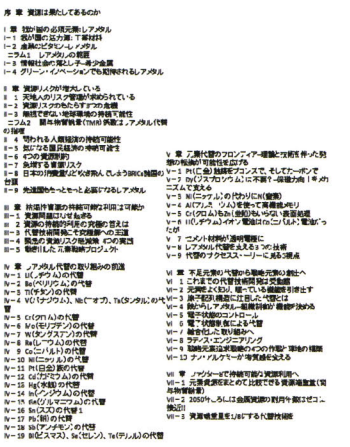


図 10 動く出したレアメタル代替戦略 [9]

3-6 元素のサステイナビリティ指標

元素戦略を考えるうえで、各元素の現状を把握できるようにしておくことは不可欠である。図 11 はそれを周期表の形でまとめたサステイナビリティ周期表である。



図 11 サステイナビリティ周期表 [10)]

この中でも特に重要なものが「資源端重量」である。資源端重量は関与物質総量（TMR: Total Material Requirement）とも呼ばれ、ある物質を 1kg 得るのに何 kg の地球資源（その多くは鉱山の掘削量）を使ったかを表す量である。この資源端重量を使うと 50g の携帯電話の中のたった 7mg の金が 7.7kg もの物質を掘って得られたものであることがわかり、今後資源採取の環境コスト等が顕在化してくる中で、リサイクルの優先度などを決めていく上での重要な指標となる。この指標は世界でもドイツの Wuppertal 研究所と NIMS が算定結果を公表しており、金属元素を覆っているものは NIMS だけである。

なお、この「資源端重量」をはじめこれまで公表した材料環境情報データの日本語版は以下のようになっている。

No.1　金属元素の製錬・精製段階における環境負荷算定に関する調査
No.2　鉛マテリアルフロー作成のための基礎調査
No.3　我が国における自動車用白金族触媒のリサイクル動向
No.4　鉄スクラップの消費動向とその拡大技術シナリオの LCA 的検討
No.5　我が国のアルミニウムマテリアルフロー調査
No.6　バイオマスの利活用に関する調査
No.7　中国の非鉄金属リサイクルの動向
No.8　「鉱物資源使用カテゴリー」の特性化係数
No.10　関与物質総量(TMR)の算定−資源および工業材料の TMR−
No.12　社会蓄積量の把握に関する専門家意見調査
No.13　Ni,Co,V,REE の現状に対する考察
No.14　ナノテクノロジーの倫理・社会影響に関する調査報告書
No.15　中国のリサイクル・資源利用調査報告
No.16　マテリアルリース社会システムのグランドデザインの検討
No.17　社会インフラとしての鋼構造物のハイバネーションストックとしての評価
No.18　資源端重量

4．今後の研究動向

ものづくり・素材技術を経済の活力源としている我が国にとって元素戦略とそのための情報の整理・分析は不可欠の要素である。まして、震災・原発事故という厳しい現状の中で、世界のサプライチェーンとしての復興が求められる中、その重要性はますます増している。

その観点から、本研究は、実際の材料開発研究と結びついた元素戦略材料研究センターのもとで、元素戦略の調査・分析・統括として発展的に継続される。

参考文献

1) K. Halada, M. Shimada, K. Ijima: ”Decoupling Status of Metal Consumption from Economic Growth” Mat. Trans. **49**, 3 (2008) 411-418.
2) K. Halada, M. Shimada, K. Ijima: ”Forecasting of Consumption of Metals up to 2050” Mat. Trans. **49**, 3 (2008) 402-410.
3) 原田、片桐、島田、井島：「都市鉱山蓄積ポテンシャルの推定」日本金属学会誌、**73**, 3 (2009) 151-160.
4) 原田：「地球環境を考慮した元素戦略と都市鉱山」、応用物理、**79**, 7 (2010) 593-598.
5) 原田、井島、片桐：「トレードフローでみる日本素材産業の位置」日本金属学会誌、**73**, 3 (2009) 161-170.
6) NIMS 記者発表　2011 年 1 月 26 日
7) 原田：「都市鉱山と資源リサイクル」経済同友会産業懇談会資料 2010.12.07
8)『元素戦略アウトルック』NIMS (2007).
9)『動き出したレアメタル代替戦略』原田、河西：日刊工業新聞社 (2010).
10) 原田：「資源リスクとサステイナブルな資源利用への道」日本 LCA 学会 2011 講演集、基調講演 (2011).

拠点

国際ナノテクノロジーネットワーク拠点のあゆみ

ーイノベーションにつながる成果の創出を目指した研究施設共用ネットワークー

拠点長　野田 哲二

1．はじめに

文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト（ナノテク支援；2002～2006 年）に引き続き 2007 年より**文部科学省研究施設共用イノベーション創出事業ナノテクノロジーネットワーク（ナノネット）**が、委託事業として開始された。先のナノテク支援ではナノテクノロジーの研究開発で多くの研究者が必要としながら容易に取り組むことのできない高度な計測技術や極微細加工技術、分子・物質合成評価技術を、14 の機関が有する最先端の大型施設等を共用施設として支援してきた。後継のナノネットでは、さらに進めて、研究施設・設備の共有化により、異分野融合、人材育成さらにイノベーションにつながる成果の創出を目指している。また、日本国内どこでもナノテクの研究を可能にするため、全国の 26 研究機関が 13 拠点を形成して（図参照）、高度な技術支援を提供している。

2．組織構成

NIMS は、ナノテクノロジーを活用する物質・材料研究を効率的に推進するためにナノネット事業の受託に合わせて設立した「ナノテクノロジー融合支援センター」と既存の、「超高圧電顕共用ステーション」、「強磁場共用ステーション」とが中心となり、「国際ナノテクノロジーネットワーク拠点（ナノテク拠点）」を組織し、外部の研究者へ施設共用、融合的なナノテクノロジー支援を実施している。「ナノテクノロジー融合支援センター」は、東洋大学と協力して多種類の材料を扱える施設としてシリコンに加えて、化合物半導体材料、有機・高分子材料、生体材料、さらには磁性金属等も含めた新物質創製や高性能材料を狙った幅広いマテリアル開発を行う超微細加工拠点を目指している。「超高圧電顕共用ステーション」では 1000kV の電子顕微鏡を中心に各種の分析電子顕微鏡によるナノ計測・分析、「強磁場共用ステーション」では世界最高性能を有する 930MHz-NMR 等を極限環境共用設備として提供している。また、播磨の共用ビームステーションは SPring-8 の日本原子力研究機構拠点に参画して高輝度光による材料の構造、組成解析評価を支援している（図参照）。2009 年の利用実績は、大学が 85 件、公的研究機関が 122 件、企業が 21 件の合計 228 件、延べ日数は 4785 日であった。そのうち共同研究は 169 件、装置利用が 59 件、技術代行が 0 件と、共同研究と装置利用がほとんどを占めた。

更に「拠点運営室」は、ナノテク拠点の取りまとめとともに、ナノネット全体のセンター機能を役割として、ナノネット総会や成果報告会開催等の参画機関の連絡・調整および 13 拠点のとりまとめ、ポータルサイトとしてのホームページ等を活用した各種情報発信、ならびに研究者の交流促進、人材育成およびシンポジウム開催などを行っている。

3．主な成果

3-1 ナノネット情報拠点としてのホームページ：NanotechJapan

ナノテクポータルサイトの役割は、ネットワーク参画機関内の情報共有とともに、新たなユーザの発掘にある。2010 年には英語版サイトの充実も図った。また、ナノテク情報誌として発刊しているメールマガジンについては、ナノテク支援の JNNB を Nanotech Japan Bulletin にリニューアルし、隔週、国内外に発信している。特に、2 年わたって特集したグリーンナノ記事を本にまとめ、2011 年 2 月に「グリーンナノテクノロジー（日刊工業出版）」として出版した。現在、主要成果についても「フォーカス 26」として取りまとめているところである。

3-2 研究者交流の場提供としてのシンポジウム・ワークショップ開催

毎年 2 月のナノウイークには、ポスター展示とともに、総合シンポジウムを開催している。2011 年 2 月 18 日の第 9 回ナノテクノロジー総合シンポジウムでは「省エネ・環境・資源問題にナノテクが挑む」の題で、国内外の研究リーダーに先端

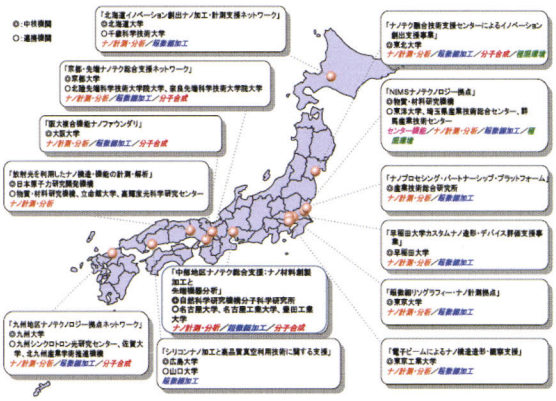
研究の動向について講演していただき、約 800 名の聴衆を得た。国内外のシンポジウム、ワークショップ、研究報告会では、ナノテクノロジー成果報告会（東京ビッグサイト（2007 年度）、九州大学（2008 年度）、北海道大学（2009 年度）、京都大学（2010 年度）に加えて、日韓ナノフォーラム、日瑞ナノバイオ WS、International Nanotechnology Conference（INC）ならびに各地区での活動等に共催または協力している。つくばを含む関東地区では、2010 年 9 月に東大においてナノテクビジネス協会との合同で、関東地区参加 6 機関のナノテクネットワーク紹介を行った。さらにイノベーションつくば、埼玉 SATEC、群馬研究センター技術セミナーなどでのシンポジムに協力した。

3-3 国際交流事業、人材育成

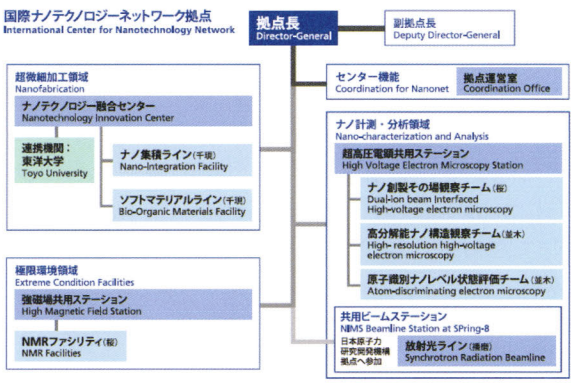
国際交流事業、人材育成に関しては、米国 NSF との間での若手研究者交流、米国のナノテク支援ネットワークである NNIN（National Nanotechnology Infrastructure Network）との間での共用施設を利用した学生交換プログラム、および 26 機関の支援従事者、特に若手の学術的・技術的レベルの向上を目標とした拠点間交流事業を実施している。2010 年度の NSF との若手交流事業では、「Nanomanufacturing」をテーマに 2010 年 10 月 3 日から 10 日間、日本側から 15 名、米国イリノイ大、ノースウエスタン大、ウイスコンシン大、カルフォニアバークレー校を訪問し、シンポジウム、施設訪問等を通じての交流を行った。同年 12 月 4-11 日には米国から 10 名の研究者が NIMS、東京大学、京都大学、大阪大学を訪問し交流を深めた。米国 NNIN との施設を利用した学生交流は 2008 年から始まり、2010 年には米国から 9 名が NIMS に、日本から 5 名の学生がジョージア工科大学、ミシガン大学、テキサス大学にそれぞれ、夏季約 10 週間滞在し、最先端ナノテク研究の研修を行った。さらに、ナノネット参画機関の支援従事者の技術レベルの向上を促進するため、2010 年度には 18 名の支援従事者の交流事業を 26 機関間で相互に実施している。

4．今後の動向

ネットワークの利用は毎年 1000 件を超えており、2009 年度の利用実績は、26 機関全体で 1343 件、そのうち大学が 886 件、公的機関が 172 件、企業が 285 件であった。また、得られた成果として原著論文 654 件、解説記事 56 件、特許出願 65 件である。26 機関の各種情報、研究成果については、ナノテクポータルサイト「Nanotech - Japan (https://nanonet.mext.go.jp/)」から発信されている。平成 20 年に文部科学省による中間評価を受け、共用施設が国際的に見て遜色ないかの検討、支援成果の研究開発加速への寄与の詳細な追跡の必要性などの指摘も受けたが、支援活動に関して高評価を得た。ナノネットは、参加機関間の緊密の連係のもとにナノテクノロジー研究支援を効率的かつ効果的に行ってきた。NIMS 拠点は全体運営の中核的役割を果たしており、2011 年 3 月の東日本大震災の際においてもネットワークを利用してユーザに対して素早いバックアップ体制を講じ、シームレスの支援を提供している。ナノテク支援からナノネットにわたって培われたネットワークは、今後の研究施設共用ネットワーク構築（新研究システム）のモデルケースともいえる。



文部科学省研究施設共用イノベーション創出事業ナノテクノロジー・ネットワーク参加の 13 研究拠点 26 機関



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のあゆみ

―計算・計測の基礎・基盤技術に支えられたグリーンイノベーション―

拠点長　潮田 資勝

1．はじめに

ナノ材料科学環境拠点は、文部科学省「ナノテクノロジーを活用した環境技術開発プログラム」に応募し採択された課題を実施するために、2009 年度に NIMS 内部組織として発足した拠点（以下、GREEN と呼ぶ）である。

GREEN は、環境エネルギー問題へのインパクトが直接的でかつ大きい、太陽光エネルギーから出発するエネルギーフローに関わる一連の材料技術である太陽光発電、光触媒による燃料製造、電力貯蔵用二次電池、及び燃料電池を出口側の対象として、開発指針を与える基礎となる計算科学手法、及び高度その場解析技術を駆使して、出口課題の実用化に向けて必要なブレークスルーのための共通基盤課題である表面・界面現象の理解と制御技術を確立し、飛躍的な効率向上、安全性改善等の課題解決を目指す。

GREEN は、連携の中核機関としてプロジェクトを統括し、上記環境エネルギー技術の革新的ブレークスルーを実現する材料基盤技術を確立するために、次の事業を行う。

大学および産業界からは指導的な研究者を招聘、NIMS からは新規採用も含めて若手研究者を中心に集結させ、強力なドリームチームを形成しつつ、研究開発・人材育成の中心となる場を整備・提供する。

また、オープンラボ事業として、外部の研究者が GREEN（一部 NIMS）のインフラを共用することによって、上記革新的ブレークスルーに寄与できる提案を広く募集し、拠点事業のオールジャパンへの展開を図る。

研究面では、環境エネルギー材料の機能が発現する実環境を模擬し、作動・環境条件下での物質機能を、計算、計測、材料の観点から総合的に解明する材料基盤技術を確立する。具体的には、(1)共通基盤課題においては、ナノ界面計算科学分野では、高度な計算科学的手法を駆使して、ナノ表面・界面における構造・物性・機能を原子スケールからメゾスケールまでマルチスケールに高精度に解析・予測する計算手法を構築し、エネルギー変換システムにおける普遍的な動作原理の解明を目指す。また、表界面その場ナノ解析分野では、環境エネルギー材料の機能が発現する環境場を計測解析空間に創製し、表面・界面における現象を原子レベルからマイクロスケールに至るマルチスケールで“その場”計測解析する技術を開発し、ナノ表面・界面現象の解明を目指す。(2)出口課題においては、電池材料分野では、最先端電池を対象に、材料間の接合ナノ界面におけるイオン伝導現象を解明・制御し、ナノ界面設計によるイオン伝導の高速化、電池の高効率化を目指す。太陽光利用分野では、物質による光吸収、材料間のヘテロ界面における電子移動機構を解明・制御することにより、太陽光利用材料の信頼性向上、低コスト化を目指す。また、エネルギー変換効率の飛躍的な向上が期待できる新物質探索を行う。

2．組織構成

NIMS-GREEN を中核拠点として、国立大学法人北海道大学、国立大学法人名古屋大学及びトヨタ自動車株式会社が共同で業務を実施する。

理事長が拠点長を務め、担当理事が副拠点長を務める。また、海外との連携を睨んでスイス EMPA 前理事長を海外連携担当の副拠点長として招聘している。

研究推進の全責任は拠点マネージャーが負い、拠点運営総括室長が日常事務管理を行っている。

GREEN の研究組織は、分野毎にコーディネータを置いて、分野ごとに設置するグループを集団指導している。グループリーダーの約半数は大学などとの兼職、企業等からの転籍をもって充てている。

3．主な成果

3-1 実システムにおけるナノ表面・界面のモデル化

TiO_2 などの水との固液界面における水分子の振舞い、光励起キャリアの捕捉準位等の光触媒機構の解明に重要な知見を得た。

Li イオン電池の正極活物質材料として期待さ

れるオリビン型酸化物中における Li イオンの拡散過程に関する第一原理解析を実施し Li イオン空孔による欠陥準位の拡散過程への効果等を調べた。

3-2 表面・界面のその場ナノ解析

高温／ガス雰囲気における原子分解能その場表面ナノプローブ計測の開発のために、光照射場を導入した高分解能STM/STS表面計測装置を立ち上げた。

TEMその場観察技術として、ガス雰囲気でのナノスケール材料反応を解析する試料ホルダーを導入した。

フェムト秒レーザーを光源として可視励起・近赤外プローブ過渡吸収分光測定システムを構築した。これを用いて、ルテニウム系色素/TiO_2薄膜における電子注入過程による過渡吸収を測定することに成功した。

3-3 高光捕集の色素材料の設計・開発

シアナート単座配位子（NCS^-）に対し、シクロメタル二座配位子を有する新規錯体色素を、適正なHOMO-LUMO準位をシミュレーションによって計算することで、設計・合成した。本色素は可視光波長領域において、高い外部量子収率を有することが分かった。

3-4 理論計算を取り入れたバンド構造の設計・制御による新規光触媒の開発

植物の光合成の量子効率に迫る画期的な酸化力を誇る新規可視光応答型材料光触媒Ag_3PO_4の開発に成功した。この材料は420nmの可視光照射において、水から酸素を発生する量子収率が90%にも達し、従来材料の活性を大きく凌いだ。また、理論計算からはこの材料の高活性が特異なバンド構造に起因することを明らかにし、今後の高機能光触媒材料の開発に重要な指針を与えた。

3-5 エピタキシャル成長による固体電解質$Li_{3x}La_{1-x}TiO_3$

基板温度と製膜室内の酸素分圧などを最適化することにより原子レベルで平坦な表面をもつ$Li_{3x}La_{1-x}TiO_3$薄膜を作製することに成功した。また、エピタキシャル成長用基板として、$SrRuO_3$をエピタキシャル成長させた$SrTiO_3$単結晶基板の作製にも成功した。

3-6 燃料電池材料の電極反応解析

放射光施設内に設置したその場XAFS装置を用いて、Pt表面上に5nm程度の厚みをもつセリア膜を形成した電極の界面反応を解析した。金属・セリアヘテロ界面では、セリア中のCe^{3+}がCe^{4+}へと電気化学的レドックスを行い、Ptの身代わりに酸化されることで、Pt表面の酸化を防ぎ、カソード反応を向上させることを明らかにした。

3-7 プロジェクトの総合的推進

研究ニーズの把握のため、主要企業を招いたニーズ抽出会議を開催したほか、個別セミナー等を開催している。

情報発信・交換のため、拠点内でセミナーや公開シンポジウムを開催している。これらでは、拠点活動を宣伝しつつ、外部との連携を促進するための工夫を図っている。

オープンラボ事業では初年度の2010年度では民間企業からの応募2件を含めた6件を採択し実施した。

ドリームチームの招聘に不可欠となる実験室等の整備のために、外部施設の借用を含めて整備を進めている。

4．今後の研究動向

2010 年度に周辺状況の変化にも対応して、組織の在り方を見直し、研究の進め方をより柔軟でより強化するように再編した。詳細は上に述べたとおりである。

2011 年度からは、研究テーマも編成し直し、外部から第一線の研究者を本格的に招聘する。したがって、同じ研究分野において、より多様なアプローチが複数同時並行的に追究され、いわば切磋琢磨し合う環境が現出する。

オープンラボ事業も規模を拡大し、相当数の外部研究者を短期間招聘するようになることが期待される。

また、2011 年度には新棟が竣工し、2012 年度からは、文字通り Under-One-Roof で共創場が実行に移される手筈である。

今後は、つくばイノベーションアリーナ（TIA）のナノグリーン領域の中核機関としても事業展開も課せられ、しかも NIMS 内の広範な先端的設備の共用が進められることで、オープンイノベーションの一層の展開が期待されている。

低炭素化材料設計・創製ハブ拠点の１年

—2009 年度文部科学省低炭素化研究ネットワーク基盤整備事業—

拠点長　潮田 資勝

１．はじめに

近年、集中豪雨による洪水、湖や緑地帯の砂漠化、珊瑚礁や氷河の急激な減少、海面上昇による陸地の水没、平均気温や海水温の上昇に伴う生態系の変化等々、地球規模の異変、異常気象が恒常的に発生し、地球上のあらゆる生物に脅威をもたらしている。こうした異常気象や様々な自然災害は、地球温暖化が大きな原因になっていると考えられ、その温暖化をもたらす要因として、大気中の二酸化炭素（CO_2）の増加が指摘されている。このため、CO_2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。

2009 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スタート致した。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・独法研究機関と、これら 15 拠点を始めとする大学や企業の低炭素化に関わる研究をサポートする３つのハブ拠点とからなる低炭素研究ネットワーク（LCnet）を構築し、各拠点における研究を加速推進することを目標にしている。また、従来、各研究機関でそれぞれ個別に導入していた装置を３ハブ拠点に集約し、一連の研究を効率的に進めることにより、研究設備投資の削減、研究開発の効率化とスピードアップなどが期待されている。

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中核機関としての役割を果たすことを使命としている。

具体的には、低炭素社会の実現に向け、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 では、LCnet のハブ拠点として、最先端の物質・材料創製装置群を整備し、日本全国に展開する 15 の LCnet 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、利用者の要望に応えていく。更に、NIMS ハブ拠点では、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。

２．組織構成

図 1 に、低炭素化材料設計・創製ハブ拠点の組織図を示す。潮田拠点長、曽根拠点マネージャーの基に運営委員会、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、鈴木室長を中心に LCnet のコーディネートを担当し、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ている。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。

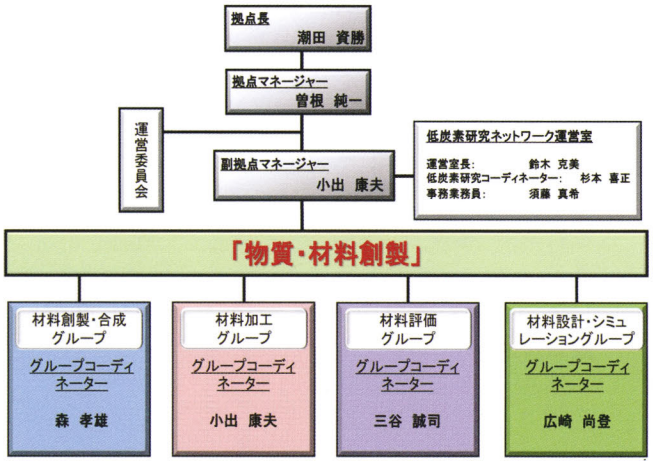


図1 低炭素化材料設計・創製ハブ拠点の組織図

3．主な成果

3-1 NIMS ハブ拠点装置群の整備

表 1 に NIMS ハブ拠点に整備した装置群を示す。材料設計・創成拠点として申請する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 の装置群を整備を完了した。また、広範囲な「創エネルギー」・「省エネルギー化」材料を含む課題が含まれ、また 2010 年度は新規導入装置類の整備と、共用・支援のための装置類の本格稼動準備を主に実施した。

3-2 プロジェクトの総合的推進

NIMS ハブ拠点として最適な運営を行うため、拠点マネージャーおよびグループコーディネーターを中心とした運営委員会を組織して、ハブ拠点全体の運営の管理、支援に関する技術的課題の検討などを行った。2010 年度は、グループ間の情報共有を促進させ、サテライト拠点の研究者や外部利用者が手軽に安心して利用できる拠点作りについて検討を行い、NIMS ハブ拠点の運営に資した。低炭素社会実現に向けた革新的「創エネルギー」・「省エネルギー化」材料の設計・創製研究拠点構想において得られた成果については原則公表とし、今後の拠点事業の運営に反映させる予定である。

表1 低炭素化材料設計・創製ハブ拠点に設置した装置群

	No.	装置名称(ホームページ用)	メーカー	型式	担当研究者
材料創製・合成装置群(A装置群)					
1	A1	MBE量子井戸薄膜創製装置	㈱エイコー	EV-100	森孝雄
2	A2	放電プラズマ焼結創製装置(高温、高パワー)	双日マシナリー㈱	SPS-1080	森孝雄
3	A3	炭素系材料気相成長装置	セキテクノトロン㈱	AX5200-S	小出康夫
4	A4	高純度窒化物気相成長装置	㈱エピクエスト	SH2001-HTA	小出康夫
5	A5	磁性多元合金スパッタ装置	㈱エイコー	1EK500	三谷誠司／宝野和博
材料加工装置群(B装置群)					
6	B1	ナノマニピュレーション用電界放出形走査電子顕微鏡	日本電子㈱	JSM-7001F/TTLS	宮崎英樹
7	B2	集束イオンビーム加工観察装置 (FIB)	㈱日立ハイテクノロジーズ	NB5000	宮澤薫一
8	B3	電子線描画装置	日本電子㈱	JBX-6300FS	三谷誠司
9	B4	微細組織三次元マルチスケール解析装置	エスアイアイ・ナノテクノロジー	SMF-1000	津崎兼彰
10	B5	酸化膜ドライエッチング装置	住友精密工業㈱	MUC-21 RV-APS-SE	津谷大樹
11	B6	無損傷電子顕微鏡試料薄片化装置	(株)ニューメタルス エンド ケミカルス コーポレーション	Fischione Instruments Model 1040 NanoMill	三留正則
物質・材料創製を補助する材料評価装置群(C装置群)					
12	C1	マイクロフォーカスX線CT装置	(株)島津製作所	SMX-160CT-SV3	渡邊誠
13	C2	単結晶X 線構造解析装置	ブルカー AXS	Smart ApexII Ultra	廣崎尚登
14	C3	顕微ラマン測定装置	㈱フォトンデザイン	Jupiter	渡邊賢司
15	C4	機能材料電子スピン共鳴装置	日本電子㈱	JES-FA100	松井(新倉)ちさと
16	C5	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	TA インスツルメント	Q2000/Q600	川上亘作
17	C6	極低温比熱・電気抵抗測定装置	ロックゲート㈱	BF-LD250	平田和人
18	C7	パワーデバイスアナライザ	アジレント・テクノロジー(株)	B1505A	小泉聡
19	C8	表面・界面物性解析装置	㈱三ツワフロンテック	NN－０４W	後藤真宏
20	C9	飛行時間型二次イオン質量分析装置(TOF-SIMS)	アルバック・ファイ(株)	PHI TRIFT V nanoTOF	岩井秀夫
21	C10	実動環境対応ナノ物理分析TEM	日本電子㈱	JEM-ARM200F	竹口雅樹
22	C11	蛍光体発光特性評価装置	大塚電子株式会社	MCPD 9800	廣崎尚登
23	C12	ナノ材料評価用カソードルミネッセンス測定装置	㈱日立ハイテクノロジーズ	SU6600CL(予定)	関口隆史
24	C13	蛍光寿命測定装置	堀場製作所	FluoroCube UltraFast-3000U	竹内正之
25	C14	走査型ヘリウムイオン顕微鏡	カールツァイス㈱	ORION Plus	藤田大介
26	C15	3次元測定レーザー顕微鏡	オリンパス(株)	LEXT OLS4000	津谷大樹
27	C16	高圧ガス／蒸気吸着量測定システム	日本ベル(株)	BELSORP-HP/BELSORP-max	佐光貞樹
28	C17	触針式表面形状測定器	日本真空(株)	Dectak 150	土佐正弘

若手国際研究センター

若手国際研究センター

—NIMSの国際化の一翼を担うユニークな若手研究者組織—

センター長　三浦 登

1．はじめに

若手国際研究センター（International Center for Young Scientists, 略称 ICYS）はNIMSの国際化の一層の推進を図るため、2003年度に、文部科学省の戦略的研究拠点育成プログラム（Super-COE）のプロジェクトとして発足した。その目的は世界各国から独創性に富んだ卓越した若手研究者を集め、画期的な研究成果をあげようとするものである。ICYS の最大の特徴は、個々の若手研究者が独立した研究者として、NIMSの優れた研究施設や環境を利用しながら、自ら立案した研究テーマ、研究方針に基づいて主体的な研究を行うことである。そのためにNIMSは英語に堪能な技術員、事務員によって技術的、事務的な支援を行う他、年間一定額の研究費を支給する。これらのサポートによって独立した研究が可能になるが、さらに研究者が必要とする場合には NIMS 研究者の中からそれぞれに定められたメンターのアドバイスを受けることができる。

このような独立した若手研究者の集団の大きな利点は、異なる国籍、バックグラウンド、専門、考え方をもつ優れた研究者が一堂に会し互いに切磋琢磨して、新しいアイデアを創出し、画期的な成果を生み出すことができるという点である。このような研究環境はしばしばMelting pot（溶融るつぼ）と表現され、“International”, ”Independent”, “Innovative”, “Interdisciplinary”という”In”から始まる4つのキーワードによって特徴づけられている。

さらにICYSからは毎年NIMSの正規研究員が選抜され、キャリア形成プログラムとしての役割も果たしている。

ICYS は発足以降、非常な成功を収め多くの成果を生み出したが、2008 年度に 5 年間にわたる Super COE プログラムとしての ICYS は一応終了した。このユニークな研究組織を存続させるために 2008 年度からは並木地区の ICYS-MANA と千現地区の ICYS-Sengen から成る新 ICYS がスタートした。

2．活動概要

ICYS では、時によって多少の増減はあるが、並木地区に 14 名、千現地区に 12 名の研究者が在籍し、研究を行っている。これらの研究者は年 2 回の公募によって選ばれる。2008 年度から 2010 年度の公募における国別応募者数と採用実績は表 1 の通りである。

表1 2008-2010年度の公募における応募者数と採用者数

応募者の国籍

国籍	人数
アメリカ	2
イタリア	4
イギリス	2
インド	57
韓国	14
中国	57
チェコ	1
ドイツ	2
日本	37
フランス	6
ロシア	6
その他	48
合計	236

採用実績

募集	応募者数	採用数
2008	105	16
2009	47	5
2010	84	10
合計	236	31

これらの研究者によって多くの成果が得られているが、活動実績の指標となる 2008-2010 年度の研究発表論文数、特許出願数、インパクトファクター（IF）は表 2 に示す通りである。

表2 2008-2010年度のICYSの発表論文数、IF値、特許出願件数、国際会議発表件数

年度	論文数	平均IF値	特許出願件数	国際会議発表件数
2008	61	2.967	3	34
2009	51	3.592	5	44
2010	72	3.797	7	39
計	184	3.452	15	117

表 3 は 2003 年から 2010 年までに ICYS から NIMS の正規研究員に採用された研究者の数である。

表3 ICYSからNIMSの正規職員に採用された研究者数

年度	人数
2006	4
2007	1
2008	10
2009	2
2010	1
計	18

ICYSでは隔週に行うICYS研究員によるセミナーと外部客員研究者による特別セミナーを開催している。また毎年合宿形式のワークショップを行っている。2009年度には水上で、2010年には万座で開催した。これらの会合では研究員が互いに研究の狙いや成果を発表し合い、専門を超えた広い見地からの討論を行っている。さらに毎年3月にはMANA国際シンポジウムをMANAと共同で開催している。



図1 ICYSセミナー風景



図2 万座におけるICYSワークショップ (2011年1月)

3．組織構成

ICYSの組織構成は下図の通りである。ICYS研究員は千現地区、並木地区のそれぞれにおいて支援スタッフから研究遂行上、事務上の支援を受けることができる。これまでにICYSに採用された研究員の国別の人数を表4に示す。

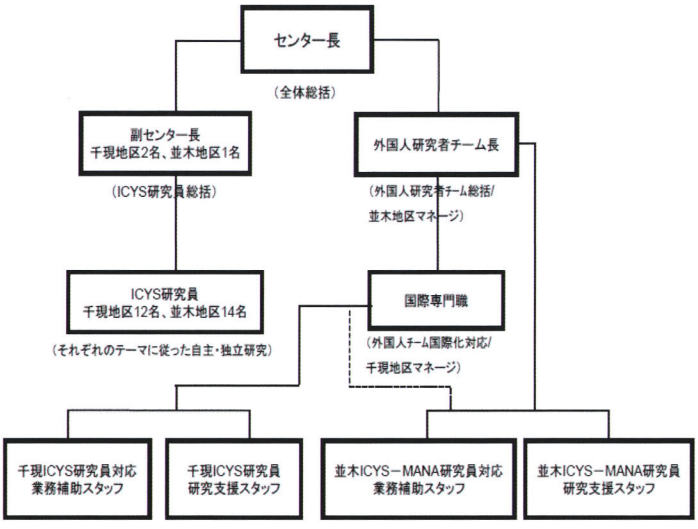


図3 ICYSの組織図

表4 ICYSに採用された国別研究者数

国籍	2003-2007	2008	2009	2010	計
アメリカ	3		1		4
イギリス	7			1	8
イタリア	3				3
イラン	1				1
インド	4	3			7
ウクライナ	1				1
カナダ	1	1			2
韓国	4	1			5
スイス	2				2
スウェーデン	3				3
スペイン	1	2			3
台湾	1				1
チェコ	2				2
中国	12	5	3	3	23
ドイツ	1				1
トルコ	1				1
日本	4	3	1	4	12
ハンガリー	2				2
ネパール				1	1
フランス	3	1			4
マケドニア	1				1
ヨルダン				1	1
ロシア	1				1
合計	58	16	5	10	89

4．研究成果

ICYS 研究者の研究成果は多岐にわたっているが、ここでは参考のために代表的な研究 4 編を選んで紹介する。

4-1 Spray deposition of CIGS nanoparticles for cheap and efficient solar cells

By Jesse Williams (USA)

We are studying ways to produce $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS) solar cells through wet bench processing. Previously, there has been considerable research towards wet bench CIGS films, but the film composition and microstructure have limited the performance of these cells. We intend to solve these problems by creating CIGS nanoparticles with controlled stoichiometry, and then spray depositing these nanoparticles with a technique that forms dense thin-films.

We fabricate CIGS nanoparticles using a thermal reflux process where CuCl is mixed with In, Ga, and Se powders in tetraethylene glycol. The process is very simple and the reaction is completed within 24 hours. Since no residual reactants or second phases are present after the reaction, the stoichiometry of the nanoparticles is dictated from the ratio of reactants. The nanoparticles are then spray deposited via aerosol deposition. Aerosol deposition uses an inert carrier gas to deposit the nanoparticle with high velocity. Densified films are formed through a process called room temperature impact consolidation.

Thermal reflux for nanoparticle synthesis combined with aerosol deposition for thin-films is a convenient route to low cost CIGS solar cells since both methods are scalable, while still maintaining control over the film stoichiometry and morphology.

4-2 Nanomechanical Membrane-type Surface Stress Sensor

By Genki Yoshikawa (Japan)

Highly sensitive nanomechanical membrane- type surface stress sensor (MSS) has been developed based on a comprehensive optimization of a piezoresistive cantilever sensor, breaking the bounds of common practice of “cantilever”. The MSS is not a simple “cantilever”, rather it consists of an “adsorbate membrane” suspended by four piezoresistive “sensing beams”, composing a full Wheatstone bridge. The analyte-induced isotropic surface stress on the membrane is efficiently transduced onto the piezoresistive beams as an amplified uniaxial stress. Experimental evaluation of a first prototype MSS demonstrates a high sensitivity which is a factor of more than 20 higher than that obtained with a standard piezoresistive cantilever and comparable with that of optically read-out cantilevers. Furthermore, the finite element analyses indicate its high potential for further enhancement in sensitivity up to several orders of magnitude just by changing the dimensions of the adsorbate membrane and sensing beams. Since the MSS measures surface stress which is basically induced by steric repulsion of adsorbed analyte molecules, it can detect virtually any kinds of molecules under various conditions including liquid, gas, and vacuum environment. In addition, it can be miniaturized and integrated with a multi-dimensional array by batch fabrication with its CMOS compatibility, and can be also used in opaque liquids, such as blood. Therefore, it is expected to open a new era of sensors for various fields including medical, biological, security, and environmental applications.

4-3 Element Strategies to Reduce the Use of Platinum in Functional Protective Coatings by Nano-oxide Substitution and Computational Design

By Rudder Wu (Canada)

At ICYS, I have been applying both experimental based approaches and First Principles Molecular Dynamics (MD) simulations to reduce or substitute the use of platinum group metals (PGMs) in high temperature materials and coatings. I have successfully developed a low-Pt coating and a

Pt-free equilibrium coating to suit different industrial applications. Under standard testing conditions, both coatings have exhibited excellent oxidation-resistance and interfacial adhesion properties, exceeding many of the current industrially-used coating materials. Fundamental knowledge acquired from this work has been published in both scientific journals and a co-authored book (Thermal barrier coatings, Woodhead Publishing United Kingdom). Precious metals such as Platinum group metals (PGMs) are widely used in high temperature and functional coatings to achieve high energy-conversion efficiency (up to 62 %) in advanced power-generation gas turbines and aero-engines systems. However, it should be realised that the extraction and refining of platinum require high energy consumption, induce environmental damage and produce significant amount of CO_2. With the Pt-free coating developed at ICYS, it is possible now to achieve high energy conversion efficiency while avoiding the use of rare-earth and precious metals in the applications mentioned above.

4-4 Revolutionize electron microscopy with nano-structured LaB_6 field emission point source

By Han Zhang (China)

I have developed a new type of field emission electron point source for use in the next generation electron microscopes. My research started from "growing" LaB_6 nano-meter sized needles (nanowires) using a chemical method. The electron source is built with a W needle at the tip of which a single LaB_6 nanowire is "welded". The apex of the LaB_6 nanowire tip has been "machined" to form a facet with a few tens of La atoms at the outmost layer. Because these La atoms have a very low work function (almost half as compared to W), they generate an electron beam with higher brightness and lower energy spread as compared to the conventional W-based field emitters. The electron beam from this novel nano-facet emitter is highly localized with good efficiency like in the case of Schottky emitters. Unlike Schottky emitters, the LaB_6 nano-facet emitter does not require high temperature heating, which sacrifices source brightness and beam monochromaticity. The unique nanometer-sized geometry also helps to inhibit adsorption migration on the emitter body, which gives much better emission stability as compared with conventional W cold field emitters.

5．今後の展開

ICYS は最初にスタートしてから 8 年を経た今日では、組織としても定着し、ICYS 研究者はもとより NIMS 全体にその理念がよく浸透していると思われる。ICYS 研究者があげている研究成果はたいへん立派なものであり、また多くの若手研究者が ICYS を経て NIMS 本体を始め世界中の一流研究機関に迎え入れられていることは、ICYS が非常に成功していることを物語っている。この制度が世界的にもよく周知されてきて、毎年 2 回の頻度で行われる公募には非常に多数の優れた応募者を得ていることは真に喜ばしいことである。

今後の課題として上げられることは、応募者の国別の分布に若干偏りが見られることである。真に国際化や多様性を目指すには、より多くの国から優秀な研究者を集めることが望ましい。そのためには、NIMS とつながりの深い研究機関や、国際連携に熱意のある優れた研究機関との連携を深めていくことが重要である。いったん海外にいくつかの拠点ができれば、ここからさらに協力の輪が広がり、国際的な研究ネットワークが構築できると期待される。また各国で活躍中の ICYS の OB/OG 研究者との協力もこのような国際協力には不可欠と思われる。

今後とも NIMS 本体や MANA とのより緊密な連携を強化して NIMS が誇るこのユニークな組織を強化発展させていきたい。

クラスター

腐食クラスターのあゆみ

―世界腐食ネットワークをめざして―

マネージャー　篠原 正

1．はじめに

腐食クラスターは、グループやユニットを超えて腐食専門家の知見を結集することによって、各プロジェクト研究で直面する腐食に関わる問題を解決するとともに、各人の研究も活性化させることを目指して、2007年から準備をはじめて、2008年4月に設立された。

2．組織構成

腐食クラスターは、発足当初（2008年4月）14名でスタートし、2011年3月末時点では材料信頼性センター（3名）、材料信頼性萌芽ラボ（2名）、新構造材料センター（2名）、ハイブリッド材料センター（1名）、次世代太陽電池センター（1名）、生体材料センター（2名）、国際室（1名）で、腐食・防食に関連する研究に携わるメンバー12名で構成されている。この人数は、一つの研究機関としては国内でも有数の規模である。

3．主な成果

3-1 大学・研究機関との交流

米国ヴァージニア大学（UVA）およびタイ金属・材料技術研究所（MTEC）とMOUを締結した。これらを含め、マックスプランク金属研究所、北京科学技術大学（National Center for Materials Service Safety: NCMS）、北海道大学と研究者の交流（ワークショップやシンポジウムの開催）を積極的に行った（表1）。また、それら大学・研究機関を含めて、海外の学生を研修生として積極的に受け入れた。

表1 大学・研究機関との交流の例

集　会	開催時期
NIMS-UVA　Workshop	'08年 1月 '08年12月
NIMS-MTEC ACM Sensor Workshop	'08年 7月
NIMS-Max-Plank Coating Workshop	'09年 3月
NIMS-NICMS Corrosion Seminar	'10年 3月 '10年10月
NIMS-北海道大学　腐食シンポジウム	'10年12月 '11年 1月

3-2 アジア地区での大気腐食（各国からの統一規格化されたデータ収集）

アジア地域の多くは、高温多湿な気候にあり、金属の腐食劣化問題は非常に深刻なものである。近年、アジア各国においては、橋梁、ビル、鉄道等の鉄鋼構造物の建設が急ピッチに進められており、これらの腐食劣化対策が急務となっている。そのためには、各環境における腐食劣化の進み具合を標準化された方法で調べる必要がある。環境腐食性分類法は、現在、ISO 9223で規定されているものが主流となっており、これは、全世界52箇所で実施された直接暴露試験（雨がかかる状態で、南斜め上向きに暴露）結果をもとに、各種金属の腐食量を6段階に分類する手法である。しかし、暴露場はヨーロッパ地域が中心になっているため、アジア地域に適した評価・分類法の規格化が強く望まれている。そこで、アジア各国で大気腐食の研究に携わっている研究者と連携を図り（図1）、各国の大気腐食に関する情報交換を行い、アジア地区での大気腐食ネットワークを構築しようとしている。アジア各国で共同暴露試験を開始し、タイ MTECとの暴露試験はすでに3年を経過している。また、2008年よりワークショップを年1回ずつ開催しており、2010年11月には8つの国と地域（中国: 2名、台湾、ベトナム、インド、タイ、フィリピン、ネパール、日本）から9名の研究者による発表があった（図2）。

3-3 腐食クラスター・ワークショップ

腐食は、種々の環境中で、様々な形態（遅れ破壊、すきま腐食、応力腐食割れ、腐食疲労、など）を伴って生じる。こうした腐食劣化に対して、水素および水素イオンは重要な役割を果たしている。しかし、水素の検出・測定法が限られているため、その役割は詳しく論じられてこなかった。こうした中、材料信頼性萌芽ラボ・インテンス研究グループから、表面電位測定により水素分布を実時間的に測定できる画期的な技術が提案された[1]。そこで、そのような水素および水素測定技術に再度着目し、腐食反応、

材料劣化に及ぼす水素および水素イオンの役割解明を通じて、腐食劣化に関する余寿命予測を理論的に行う基盤技術を確立しようとしてきた。こうしたNIMS内での研究動向と海外研究機関との情報交換を行うため、表2のようなワークショップを開催した（表2中1.）。

一方、NIMSでは、ボイラーやエンジンなどの高温で使われる金属材料やそれを守るためのコーティング、あるいは機能性材料としての電気・電子材料の研究が多くなされており、これら研究者に向けての腐食劣化に関するワークショップを企画した（表2中2. および3.）。

表2 開催した腐食クラスター・ワークショップ

1. 水素に着目したもの	
Effect of Hydrogen Localized Corrosion	'08年7月 '09年9月
2. 高温腐食	
High Temperature Corrosion and Protection	'09年4月
3. 電気・電子材料	
Environmental Deterioration of Electronic Devices	'10年1月

3-5 腐食に関する相談への対応

当腐食クラスターの構成員は12名と多く、またその研究対象分野（材料、環境、防食対策、など）も広いので、研究成果を含めた腐食に関する知識をもとに、腐食損傷に関する事例解析、事故調査にも積極的に関わってきた。そうした中には、海外の新幹線での腐食事例調査、腐食環境調査の依頼があり、現地調査、再現試験等を行った。

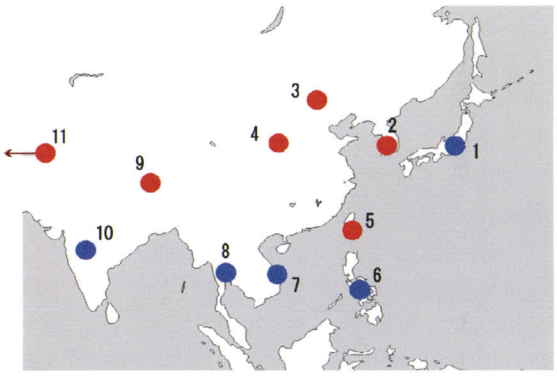
4. 今後の研究動向

省資源、省エネルギーが世界共通の目標となった現在、腐食挙動を把握しその予寿命を正確に推定すること、あるいはその情報をもとに適切な防食手段を講じて腐食による損失を防止すること、が一層重要となっている。水素は腐食損傷の中で重要な役割を果たしているので、これに着目した研究が重要になってきている。

アジア各国における社会資本の整備に伴い、これらの腐食劣化対策のために、大学、研究所に事例解析の研究室を設置するところが増えている。そうした事例解析研究室との連携を強め、研究者の受け入れだけでなく、現地へ出向いて実験手法等の指導を行うことは、我々の研究活動の活発化にもつながっていくと考えている。

参考文献

1) NIMS NOW, Vol.8, No.7 (2007) p.7.



日本国内：1．NIMS　　2．韓国
中国：3．金属研究所、　4．北京科技大
5．台湾、　　6．フィリピン（フィリピン腐食学会）
7．ベトナム（材料研究所）、　8．タイ（MTEC）
9．ネパール、　　10．インド（Anna大学）
11．サウジアラビア（King Abdulaziz大）

図1 アジア地区との連携（国と地域もしくは機関、赤：連携、青：共同暴露試験実施）



図2 "Corrosion Cluster Workshop on Atmospheric Corrosion in Asian Area"（2010年11月）の集合写真

電子顕微鏡クラスターのあゆみ

—TEM 関連研究・材料応用研究を国際的トップレベルにする体制を目指して—

マネージャー　竹口 雅樹

1．はじめに

電子顕微鏡クラスターは、NIMS における透過型電子顕微鏡（TEM）関連研究・材料応用研究を国際的トップレベルにすることを目的に、TEM の共用装置および先端装置の整備、運営および材料研究への応用・支援を行うため 2008 年 04 月 01 日に発足した組織である。

2．組織構成

電子顕微鏡クラスターは、NIMS 内 TEM 専門定年制研究職員と TEM 専門定年制エンジニア、派遣職員、任期制職員（研究業務員と事務業務員）から構成された。研究職員は全て併任所属であり、発足当初で 5 名、2010 年度途中で 6 名となった。研究職員のうち 1 名が全体を統括するマネージャー職にあたった。エンジニア職は 3 名で、発足当初は千現地区担当 2 名、並木地区担当 1 名であったが下述の単原子分析電子顕微鏡導入にあたって 2010 年度に千現地区担当エンジニア 1 名が並木に移った。研究職員は超先端電子顕微鏡（単原子分析電子顕微鏡）の開発と電子顕微鏡クラスター運営方針協議、電子顕微鏡クラスターへの依頼分析や技術相談に関するコーディネータ業務を行った。エンジニア職員はユーザー講習や装置維持管理、依頼分析対応業務などを行った。派遣職員と研究業務員はエンジニア職員の様々な業務の補助を行った。すなわち日常的な共用 TEM 維持管理・運用はエンジニア職・派遣職員・研究業務員であたった。

3．経緯と成果

TEM は原子レベル分解能構造観察・分析・物性評価を同時に行いうる唯一の計測評価技術である。そのため TEM のイメージング・分析・解析技術の向上は、物質・材料の新しい知見の探求と密接にリンクしており、材料研究・ナノ研究・バイオ研究分野で必要不可欠であり最も広く用いられているツールの一つである。NIMS が「物質・材料の研究」において世界のトップであり続けるためには、TEM 技術は常に最先端・世界一である必要がある。金属材料技術研究所・無機材質研究所時代から現在に至るまで、NIMS の TEM 研究グループでは、TEM の基盤技術・要素技術の研究開発を世界レベルで展開してきた。

しかしながら、電子顕微鏡クラスター発足以前の状況として、2002 年以降 NIMS では材料研究者とコラボレーションできるような共通的な使い方に耐えかつ世界トップデータを出せるような超先端 TEM が導入されておらず、世界を見渡して見劣りするようになってきていた。

また共用装置としての汎用 TEM は、TEM の専門家ではない材料研究者が管理業務を行っていたが戦略的・効率的な導入や運用ができる体制になっていなかった。また、高度解析手法を適用可能な共用 TEM はさらに少なく、あったとしても材料研究者自身ではそれらのデータを出すことができない場合がほとんどであったにも関わらず、それを実施する枠組みもできていなかった。

一方、世界の趨勢は TEM を中心とした先端計測機器のセンター化であり、資金と人員、技術の集中・効率化が進められ、センターには収差補正型の超高性能 TEM が導入され、材料研究者とのコラボレーションによってトップデータが得られていた。そこで NIMS としては 2007 年 7 月に電子顕微鏡委員会（竹口・木本・原）を立ち上げ、海外・国内の電顕センターの動向調査（国内外 10 機関）、NIMS の現状調査、将来像の素案検討を行った。そして TEM 関連研究・材料応用研究を国際的トップレベルにする体制を作るべく、2007 年 10 月に総合戦略室下の組織として電子顕微鏡クラスター準備チーム（竹口・木本・原・三石・三留）を作り、世界の動向調査と NIMS 将来像に関する報告書をとりまとめるとともに電子顕微鏡クラスター設立準備を行った。

2008 年に電子顕微鏡クラスターが発足すると、共用 TEM の新規整備（2 台）・廃棄（1 台）を行うとともに千現地区の TEM 試料作製室を整備した。また超先端電子顕微鏡（単原子分析

電子顕微鏡）の開発をスタートさせた。2009年には千現の収束イオンビーム試料作製装置の更新を行い、また並木地区にある超高圧電子顕微鏡を廃棄して単原子分析電子顕微鏡の導入準備を進めた。そして2010年には単原子電子顕微鏡が設置され（図1）、NIMSはこの世界最高レベルの超先端電子顕微鏡によって、材料研究者にトップレベルのデータを提供できる体制を持つことができるようになった。

共用TEMに関しては、新規共用TEMの運用が始まると利用ユーザー数はうなぎ上りに増加し2008年度末で約100名、2009年度末以降は約200名となった。ほとんどのTEMは稼働率が90%近い状況が続いており、上級ライセンス保持者も増加している。

それ以外にも人材育成にも力を入れ、2009年1月および2011年2月にNIMS内研究者を対象に電子顕微鏡クラスターの案内とTEM基礎講座・TEM応用研究事例紹介などのワークショップを開催した（図2）。2011年2月は人材開発室との共催で行い、初心者へのTEM・試料作製の実習も行ってNIMSの材料研究者へのTEMスキル習得のきっかけ作りも行った。



図1 単原子分析電子顕微鏡（2010年導入）

4．今後について

本電子顕微鏡クラスターは、本中期計画後半の3年（2008年度から2010年度）でその役目を終え、2011年度からは、主に外部共用・支援を行う組織であった超高圧電子顕微鏡共用ステーションと統合し、新たに電子顕微鏡ステーションとして、最先端電子顕微鏡技術・手法開発研究を行うと同時にこれら開発技術・手法を生かすべくNIMS内部研究者と外部研究者に対して共同研究から共用・支援までを一括して行う組織となる計画である。

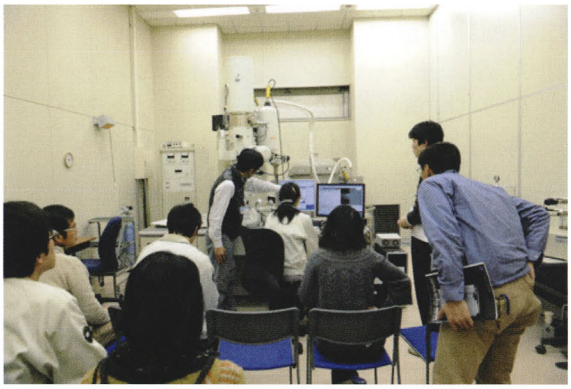


図2 人材育成TEM研修（実習）の様子

Learning from Nature クラスターの２年８ヶ月

—自然から学ぶナノテクノロジー—

マネージャー　細田 奈麻絵

１．はじめに

新素材開発から見た天然素材や生物の魅力は独特な微細構造が生み出す機能や環境負荷の低い物質を無駄のないプロセスでつくる手法などにある。こうしたしくみは、ナノテクノロジーに大きなヒントを与え、環境低負荷技術開発のブレークスルーになるだろう。本クラスターは、自然から学ぶことをテーマに、異分野の研究者によるネットワークを通じて、その基礎を究め、新しい材料科学を探索することを目標に2008年に設立された。農学分野との融合を目指したコラボレーションや世界の著名な科学者を交えてのワークショップ、社会への発信を目的に科学雑誌に特集号を企画編集し、生物や天然素材の材料工学的データベース構築化への取り組みをスタートし、webを通しての情報発信などを行っている。

２．組織構成（１９名）

① 垣澤 秀樹（ハイブリッド材料センター）
② 河原林 薫（ハイブリッド材料センター）
③ 菊池 正紀（生体材料研究センター）
④ 小林 尚俊（生体材料研究センター）
⑤ 齋藤 紀子（センサ材料センター）
⑥ 重藤 暁津（ハイブリッド材料センター）
⑦ 下村 政嗣（アドバイザー／東北大学）
⑧ 田口 哲志（生体材料研究センター）
⑨ 武田 浩太郎（国際ナノアーキテクトニクス研究拠点）
⑩ 田村 堅志（光触媒材料センター）
⑪ 中澤 弘基（フェロー）
⑫ 中西 尚志（ナノ有機センター）
⑬ 中山 知信（国際ナノアーキテクトニクス研究拠点）
⑭ 不動寺 浩（光材料センター）
⑮ 細田 奈麻絵（ハイブリッド材料センター）
⑯ 森本 和也（光触媒材料センター）
⑰ 山田 裕久（光触媒材料センター）
⑱ 吉川 千晶（国際ナノアーキテクトニクス研究拠点）
⑲ 渡邉 克晃（ナノ計測センター）

３．主な成果

3-1 セミナー、ワークショップの開催

自然界のアイデアを学び技術に結びつけるセミナー、ワークショップを開催した。

取り上げたテーマと講師

① Biologically Inspired Design.
Prof. Jeannette Yen, Director, Center for Biologically-Inspired Design, Georgia Institute of Technology

② Development of Tissue Adhesive for Biomedical Applications.
医学応用のための組織接着剤の開発
Assoc.Prof. T.Taguchi, Biomaterials Center, NIMS

③ Activation of bone-related cells cultured on bone-like hydroxyapatite/ collagen nanocomposite.
骨類似水酸アパタイト/コラーゲンナノ複合体上で培養した骨系細胞の活性化
Dr. M. Kikuchi, Biomaterials Center, NIMS

④ Toughening of ceramics base materials inspired by nature.
真珠層に学ぶセラミックス基材料の高靭化
Dr. H. Kakisawa, Composites and Coatings Center, NIMS

⑤ Biologically inspired joint.
生物から学ぶ接合
Assoc.Prof. N.Hosoda, Advanced Nano-Materials Laboratory, NIMS

⑥ Biologically-inspired materials: A biologist's perspective.
Prof. Marc Weissburg, Co-Director, Center for Biologically- Inspired Design, Georgia Institute of Technology

⑦ 自然科学に学ぶ
畑田賢造博士　代表取締役、(株) アトムニクス研究所

⑧ カイコの遺伝子組換えによる絹タンパク質改変
小島桂博士、(独) 農業生物資源研究所　絹

タンパク素材開発ユニット

⑨ 生物から学んだセラミックの低温合成
齋藤紀子博士、(独) 物質・材料研究機構 センサ化学グループ

⑩ バイオミメティック・エンジニアリングと自己組織化マテリアル
下村政嗣教授、東北大学　多元物質科学研究所

⑪ 混合層粘土鉱物の産状と成因
井上 厚行教授、千葉大学

⑫ 四国の層状マンガン鉱床の産状とその成因
中川 昌治教授、高知大学

⑬ 生物の水中接着物質を考える
紙野 圭博士、(独) 製品評価技術基盤機構

⑭ 発電所の付着生物被害とその対策
野方 靖行博士、(財) 電力中央研究所　環境科学研究所　生物環境領域

⑮ フジツボに対する抗付着ゲルの創製
室崎喬之博士、北海道大学大学院先端生命科学研究院

⑯ 地球史的生命の起原の話
中澤弘基博士　(独) 物質・材料研究機構

⑰ 珪藻の殻の作られ方
真山茂樹教授　東京学芸大学生物学教室

⑱ バイオミネラルにならう材料合成
緒明佑哉准教授、慶應義塾大学理学部応用化学科

3-2 異分野交流（見学会）

- (独) 農業生物資源研究所　絹タンパク素材開発ユニット
  (小島桂博士、カイコの遺伝子組換)
- 秋田県立大学生物資源科学部応用生物化学科
  (岡野桂樹教授、キプリス幼生の付着機構)

3-3 社会に発信1

生物や天然素材をヒントにしたものづくりの推進を目的に、クラスターでは科学専門誌STAM (Science and Technology of Advanced Materials)の特集号として自然から学ぶ新素材開発の編集企画を行っている。

特集号で扱うテーマ

① 環境修復ジオマテリアル
② バイオミメティックアプローチによる構造色
③ 生体の構造と力学特性
④ 生体のもの造り（骨）
⑤ バイオミネラル
⑥ 接着及び生体と被着体の界面

3-4 社会に発信2

① ホームページを作製し情報発信
アドレス：http://www.nims.go.jp/lfn.cluster
② 生物や天然素材の材料工学的データベース構築の取り組みをスタート。

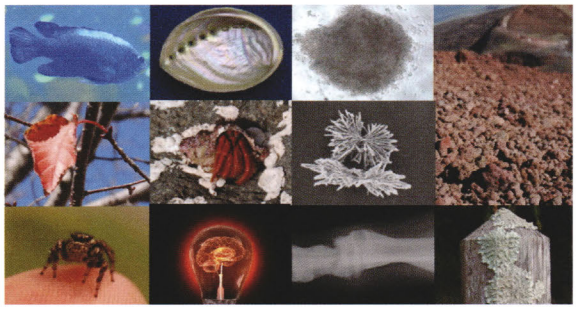
3-5 個別の研究課題

8つの個別テーマを行なった。

① 魚や虫の体色から学ぶ構造色（新しい構造色、魚の変色構造を利用した歪センサーの開発）
② アワビの真珠層の構造から学ぶ無機・有機複合構造（高靭性材料の創製）
③ バイオミネラリゼーションに学ぶセラミックス合成（セラミックスの低温合成）
④ 生物的プロセスで骨を作る（有機無機複合構造）
⑤ 細胞間の接着剤
⑥ 落葉・虫・爬虫類から学ぶ可逆的接着（循環型ものづくりへ貢献）
⑦ 脳を創る
⑧ 生物的プロセスで骨を作る（有機無機複合構造）

4．今後の研究動向

今後のエネルギー不足、気候変動、環境汚染の対策として、バイオミメティクスを基本とした環境低負荷技術開発は今後益々重要となる。日本におけるバイオミメティクスの産業への展開には生物や天然素材の材料工学的データベース化は不可欠でありクラスターでの取り組みを今後も進めるとともに、具体的な研究課題（3-5参照）を推進し、材料科学と農学を融合した新分野を切開く取り組みを行う。



個別研究課題の対象生物と天然素材

構造材料国際クラスターの２年

―構造材料研究者間の連携強化と原理原則に基づく材料設計への回帰を目指して―

マネージャー　大村 孝仁

１．はじめに

構造材料国際クラスター(International Cluster for Structural Materials: iSM)は、構造材料研究に携わる 15 名の若手研究者で構成され、2009 年 6 月に発足した。多様化・高度化する材料開発へのニーズに応えるためには、異種材料の組み合わせや、従来の経験則から脱却した原理原則に基づく材料設計が必要であり、高性能材料を具現化する新たな指導原理が求められている。対象材料、特性、手法の異なる研究者間の連携を深めることにより、構造材料研究の新機軸を確立して、次世代の材料研究に貢献することを目指して活動を行った。

２．組織構成

クラスターマネージャーを含む 15 名のメンバーはすべて併任であり、本務所属組織は、新構造材料センター（4 名）、材料信頼性センター（4 名）、ハイブリッド材料センター（3 名）、ナノセラミックスセンター（1 名）、材料信頼性萌芽ラボ（2 名）、環境・エネルギー材料萌芽ラボ（1 名）である。クラスターに助言を与えるメンターを 3 名配置し（環境・エネルギー材料領域　長井領域コーディネーター、新構造材料センター　津崎センター長、データーシートステーション　木村ステーション長）、的確な指針を示しながら活動を展開した。

３．主な活動成果

3-1 定期コロキウム、セミナーの開催

構造材料研究者の相互理解と連携強化を目的として、NIMS 研究者を主な講演者とするコロキウム（談話会）を毎月 1 回程度の頻度で計 15 回開催した。また、国内外の著名な研究者を招いて開催するセミナーを不定期に 8 回開催した。セミナーへの招聘者は以下のとおりである。

2010/5/7:
Prof. J.W. Morris, Jr. (UC Berkeley)
"Mechanical Behavior at the Limit of Strength"

2010/7/9:
Prof. D. Brandon (Israel Institute of Technology)
"Meeting great men -Cambridge, 1955-1965-"

2010/7/20:
Prof. T. Nakamura (State University of New York at Stony Brook)
I. "Investigation of I-35W Minneapolis Bridge Collapse"
II. "Direct-Write Sensors to Monitor Fiber-Reinforced Composites Damage"

2010/7/29:
中尾航助教（横浜国立大学）
"自己治癒材料研究の現状と今後の展望"

2010/10/28:
Prof. D. Young (University of new South Wales, Australia)
"Current Challenges in High Temperature Oxidation and Corrosion"

2010/11/12:
Prof. R. Thomason (Loughborough University)
"Microstructural Evolution in High Temperature Steels and Coated Superalloys for Power Plant Applications"

2011/1/31:
Dr. W.C. Oliver (Nanomechanics.,Inc)
"Mechanical Properties Mapping: Fact and Fiction"
渋谷陽二（大阪大学教授）
"Nanoindentation as Inspection Tool of Defects Interaction"
平方寛之（大阪大学准教授）
"Fracture in thin films, nanocolumns and their interfaces"
高木秀有（日本大学助教）
"Creep Characterization of Power-Law Materials using Instrumented Indentation Testing Method"

2011/2/25:
田村学（防衛大学名誉教授）
"耐熱鋼における微細析出物"

3-2 MOU の締結

主要な海外研究機関との連携強化を目的として、以下の 3 機関と MOU を締結し、相互交流の活動を行った。

(1) National Center for Materials Service Safety （国家材料服役安全科学中心：NCMS)
Univ. Sci. Tech. Beijing（北京科学技術大学：USTB), China
テーマ：Fundamental studies on the microstructures and mechanical properties of structural materials
締結日：2009 年 7 月 11 日

(2) Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart (MPA), Germany
テーマ：Optimisation, characterisation and processing of advanced structural steels
締結日：2009 年 10 月 8 日

(3) Centro Sviluppo Materiali S.p.A. (CSM), Italy
テーマ：Evaluation of mechanical property and microstructure of advanced structural materials
締結日：2009 年 10 月 12 日

3-3 ワークショップ・シンポジウムの開催

(1) 第 1 回 NIMS-USTB Workshop on Materials Performance and Safety
日　時：2010 年 3 月 8, 9 日
場　所：USTB, Beijing, China
データシート、データベースの整備に関する NIMS-USTB 二者間の連携の場として開催した。

(2) 8th NIMS-MPA-IfW Workshop
日　時：2010 年 3 月 24, 25 日
場　所：NIMS 千現地区
耐熱鋼の最新技術の情報交換、研究開発の議論の場として、定期的に NIMS-MPA 二者間で開催しているワークショップをクラスター主催で行った。

(3) 構造材料国際クラスター第一回シンポジウム
日　時：2010 年 4 月 26, 27 日
場　所：NIMS 千現地区
本シンポジウムは、学協会・産業界と NIMS の若手構造材料研究者、双方で最新の研究成果やその産業応用などに関する議論と交流を深め、我が国の構造材料研究の一層の活性化を目的として、（社）日本金属学会、（社）日本鉄鋼協会など国内 8 学協会が協賛して開催した。

NIMS では、「構造材料」に関する研究が数多く推進されているが、それらの内容が同一の機会に発表されるのは初めての試みであり、31 件の講演に加えて 19 件のポスター発表（30 歳前後の若手研究者による）が行われ、2 日間で 158 名（NIMS 外参加者 45 名）の参加者を迎えて活発な議論が行われた。

ポスターセッションでは、力作ぞろいの中から、優秀ポスター賞 3 編と学生・院生ポスター賞 2 編が選ばれた。受賞者と発表内容は以下の通り。

【優秀ポスター賞】
小島真由美：応力分配からみた加工硬化
Zhang Ling : In-situ observation of deformation by nanoindentation in TEM
長田俊郎：タービンディスク用 Ni-Co 基鍛造超合金の粒成長機構

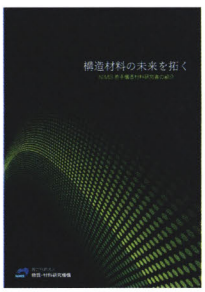
【学生・院生ポスター賞】
関戸薫子：鋼の変形挙動における固溶 C の影響
小山元道：Fe-Mn-Si-C 形状記憶合金の金属組織に及ぼす Si の影響



多くの参加者を集めた講演会場

3-4 広報誌の発行

(1) パンフレット
構造材料研究者の研究内容を紹介するパンフレットを発行した。様々な専門を持つ 42 名の若手研究者が、それぞれの研究テーマについてわかりやすく説明している。



(2) NIMS NOW 特集号
NIMS NOW 誌の 2010 年 9 月号に構造材料研究の特集が組まれた。10 編のトピックス紹介と 2 編の研究ハイライトが紹介された。



有機デバイスクラスターのあゆみ

―何が課題かを理解した。次は解決への段階―

マネージャー　堀池 靖浩

1．はじめに

NIMSでは、今後重要度が増すと考えられる研究分野について、様々な振興策を通じて活性化する一環として、「有機デバイス」と題した新たなクラスターが2009年9月に組織された。対象とする研究領域としては、太陽電池を除く有機物を使った電子デバイスや光デバイスなどに関する研究である。具体的には、グラフェン、導電性高分子等に関しての基礎研究、有機トランジスタ、OLED、有機 EL、液晶、電子ペーパーといったデバイスなどの応用を見据えた研究などを想定し、その発展に不可欠な基礎の確立を目指した。以上の研究分野におけるNIMS内の研究は分散気味に進められていると認識されており、クラスターを組織することによりシナジー効果を高めるのが、今回の組織化における最も大きな目的である。

2．組織構成と専門分野

坂本 謙二	*1	有機デバイス
杉安 和憲	*1	有機合成
竹内 正之	*1	有機合成
澤田 勉	*2	コロイドフォトニック結晶
不動寺 浩	*2	コロイドフォトニック結晶
古海 誓一	*2	オール有機材料レーザ
和田 芳樹	*2	有機一次元光物性
若山 裕	*2	有機量子デバイス
安田 剛	*3	有機トランジスタ、有機太陽電池
塚越 一仁	*4	有機トランジスタ、グラフェンデバイス
樋口 昌芳	*4	フォトクロミック表示素子
三成 剛生	*4	有機トランジスタ
森山 悟士	*4	グラフェンデバイス
若林 克法	*4	グラフェン物理

*1：ナノ有機材料センター、*2：光材料センター、*3：環境エネルギー材料萌芽ラボ、*4：MANA

3．主な成果

3-1 研究成果

①多色エレクトロクロミックディスプレイ（樋口）：ビステルピリディンと Fe(II)と Ru(II)の金属イオンからなる有機/金属ハイブリッド吸収を基に種々の発色により多色表示素。

②全ポリマーフォトニック結晶レーザ（古海）：発光媒質をコロイド結晶で挟んだプラスチックレーザと液晶を挟んだポリマー体の過冷却による光路長を連続可変でチューナブルレーザーの創製。

③コロイドフォトニック結晶：周期構造の高精度制御（澤田）。

④コロイドフォトニック結晶：大面積化と安全・安心応用（不動寺）。

⑤ポリマー配向制御（坂本）：光配向性ポリイミド(Azo-PI)膜の光分子配向制御、及びペンタセンの分子配向制御。

⑥有機トランジスタ用ポリマー膜（安田）の p/n 制御:CF_3-OPV で n 型を開発し、移動度の長期安定化を実現。

⑦π共役有機材料（竹内）：非共有結合性の架橋分子を用い、共役ポリマーのナノレベルの配列。

⑧超分子による新機能発現（杉安）：オリゴチオフェンやペリレンなどの光・電気化学的に機能性の分子がπ・πスタッキング集積した一次元超分子を合成し、太陽電池の機能を実証。

⑨分子デバイス（若山）：絶縁高分子ゲート膜中にポリフィリンを埋め込み、単電子光スイッチ素子やクーロンブロッケイド島による二重トンネル接合、ペンタセン誘導分子ワイヤを用いた多チャンネルトランジスタによって多値スイッチング素子の開発。

⑩グラフェン量子ドットデバイス（森山）：グラフェン2次元量子ナノ構造を作製し、クーロンブロッケイドと共鳴トンネリングを観察。

⑪有機トランジスタ（三成、塚越）：有機有機半導体と金属の高抵抗の起源は、有機膜のでのトラップ、及び金属の正孔の注入の難易さと明確化し、有機膜基板への疎水化、親水化を制御し、有機半導体の自己組織化により大面積アレー化に成功。

⑫グラフェントランジスタ（塚越）：グラフェンの両極性を活かし、二重層グラフェンに電界を印加してギャップを開け、CMOSインバータを開発。

⑬グラフェン理論（若林）：グラフェンのバンド構造とエッジスピンで発現する磁性や電子

輸送特性を研究。

⑭非線形光学効果（和田）：Pt-Br 系有機無機複合高分子結晶の二光子吸収を研究し、非線形性の発現機構を解明。

3-2 活動記録、定例ミーティング、外部有識者講演会等

・2009 年

10 月 1 日　第 1 回ミーティング（三成、安田）

11 月 4 日　第 2 回ミーティング（坂本、若山）

・2010 年

1 月 12 日　講演会　瀧宮和男教授（広島大学）「有機半導体の開発における複眼的アプローチの重要性」

2 月 3 日　第 3 回ミーティング（塚越、若林、森山）

2 月 9 日　講演会　久保園芳博教授（岡山大学）「ビセン結晶へのアルカリ金属原子ドーピングによる超電導特性」

3 月 12 日　第 5 回ミーティング（竹内、杉安）

4 月 26 日　講演会　下谷秀和氏（東京大学）「電解液を用いた低電圧・高キャリア濃度制御トランジスタ」

5 月 11 日　第 6 回ミーティング（古海、和田）

6 月 14 日　第 7 回ミーティング（若山、樋口）

7 月 22 日　第 8 回ミーティング（朱、藤田）

8 月 11 日　講演会　外谷栄一氏（コバレントマテリアル（株））（KISH グラファイト）

10 月 19 日　第 9 回ミーティング（安田、三成）

・2011 年

3 月 8 日　講演会　吉田郵司氏（産業科学総合研究所）「有機薄膜太陽電池の開発動向と残された課題」

3-3 Graphene Workshop in Tsukuba

NIMS 主催で東京工業大学と筑波大学の協力を得て、グラフェン国際ワークショップ 2011（Graphehe Workshop in Tsukuba 2011）が開催された。

一炭素原子層からなるグラフェンに関し、電子の超高移動度を有するため次世代エレクトロニクスに革新をもたらし、また巨大芳香族が新機能を発現する化学のプラットフォームになる期待が高まる中、選択的、大面積、無欠陥のグラフェン膜の作製の探索と応用展開が議論された。200 名以上の参加者のもと、2010 年度のノーベル物理学賞に輝いた英マンチェスター大のノボセロフ教授、カーボン研究では世界的に著名な米 MIT のドレッセルハウス教授、グラフェンの化学的応用を研究しているマックス・プランク研のミューレン教授と国立シンガポール大のロー教授、及び米コロンビア大のキム教授の研究を担っている博士課程のヤング氏の 5 名の基調講演を行い、我が国の本分野での第一線の研究者が 15 件の最新の結果を発表し、活発な質疑応答が繰り広げられた。サテライト会議でも約 100 人の若手研究者が参加し、ノボセロフ教授らも加わり、極めて高度な討論が行われた。参加者の多くから時機を得た会議の開催と高く評価された。

4．今後の研究動向

1 年 9 カ月の多くの会議を経て、今後の有機デバイスの研究・開発を阻む基礎的課題の概略を理解したので、今後は、その解決にどのようにアプローチするかの討議を経て、本分野が大きく発展すると期待される。



2011年1月17日～18日、オークラフロンティアホテルつくばで開かれたGraphehe Workshop in Tsukuba 2011での記念写真．真中の女性はMITのドレッセルハウス教授

原子力材料クラスターの１年

―材料科学の専門家集団として，原子力エネルギーの安全かつ平和的な利用に貢献する―

マネージャー　木村 一弘

１．はじめに

主要なエネルギー源として利用されている現在の原子炉あるいは将来の核融合炉、さらには放射性廃棄物処理処分に使用される材料には高温、照射など過酷な環境条件に耐えることと、長期間にわたる信頼性が求められる。当機構においては、原子力用材料に関する先端的な高性能材料開発とともに、安全性、信頼性に関わる研究を推進してきた。しかしながら、これまでは組織的な対応、さらには、主研究開発機関である日本原子力研究開発機構との連係は個々の研究者の活動にゆだねてきた。そこで、原子力材料に関わる研究者間の情報を密にするとともに、日本原子力研究開発機構との組織的な連係協力を視野に入れて、2009 年 12 月 1 日に原子力材料クラスターを立ち上げた。

２．組織構成

発足時のスタッフ数は 15 名であり、クラスターのマネージャー及びメンバーは以下の通りである。

クラスターマネージャー

データシートステーション：木村 一弘

クラスターメンバー

材料信頼性センター　：澤田 浩太、篠原 正
新構造材料センター　：津﨑 兼彰、大村 孝仁
材料信頼性萌芽ラボ　：足立 吉隆、片山 英樹
量子ビームセンター　：北澤 英明、大沼 正人
環境エネルギーラボ　：永川 城成、山本 徳和、村瀬 義治
計算科学センター　：大野 隆央、阿部 太一
超伝導材料センター　：竹内 孝夫

３．主な成果

3-1 NIMS-JAEA 研究交流会

日本原子力研究開発機構（JAEA）との原子力用材料分野における研究協力体制の構築を目的として、2010 年 1 月 29 日に日本原子力研究開発機構において、第 1 回 NIMS-JAEA 研究交流会を開催した。第 1 回研究交流会では、原子力材料およびビームを利用した材料研究等に関する相互の研究アクティビティについて理解を深めることを目的として、JAEA から 6 件、NIMS から 7 件の研究紹介を行うとともに、今後の研究協力等についての総合討論及び意見交換を行った。さらに、J-PARC の見学を行った。JAEA と NIMS が行った研究紹介の内容は以下の通りである。

日本原子力研究開発機構

- 核燃料再処理環境での金属材料の劣化に関する腐食科学的課題、山本 正弘
- 軽水炉構造材料の照射誘起応力腐食割れ(IASCC)、計算科学的手法による原子力材料モデリングの現状と課題、加治 芳行
- 高速炉増殖炉用材料に関する研究開発の現状と課題、浅山 泰
- 核融合炉用構造材料に関する研究開発の現状と課題、實川 資朗
- 高温ガス炉材料に関する研究開発の現状と課題、沢 和弘
- 高純度(EHP)合金の開発の現状と課題、井岡 郁夫

物質・材料研究機構

- NIMS サイクロトロン施設における材料照射研究、山本 徳和
- 核融合炉用超伝導材料、竹内 孝夫
- 塩化物環境におけるステンレス鋼局部腐食について、篠原 正
- 高速炉・核融合炉用フェライト鋼、木村 一弘
- CALPHAD 法による状態図解析と構造材料への適用、阿部 太一
- 小角散乱法による 9Cr 系 ODS 鋼の微細組織解析、大沼 正人
- 階層的 3D4D 解析に基づいた材料信頼性向上への挑戦、足立 吉隆

3-2 セミナー、ワークショップ

原子力材料クラスターの活動の一環として、以下の関連するセミナー及びワークショップの開催に協力した。

1) 中性子利用促進研究会 2010 年度第 1 回研究会　～小角散乱の基礎～、物質・材料研究機構、2010 年 8 月 23 日
2) 第 1 回 SCC モニタリング研究会、物質・材料研究機構、2010 年 12 月 7 日
3) 第 2 回 SCC モニタリング研究会、物質・材料研究機構、2010 年 12 月 15 日
4) KIT - EMPA - NIMS - MPIMF Workshop on Materials Science for Energy Technologies, Karlsruhe, Germany, Jan. 11-12, 2011.
5) Neutron as a tool for Nano-science and Technology, NIMS, March 28, 2011.

3-3 外部活動

2010 年 7 月 6 日に日本原子力学会に新型炉部会が設立された。新型炉部会の目的は、第 4 世代原子炉ならびに将来の原子力エネルギーシステム及び周辺核燃料関連技術に関する研究活動を支援し、その開発発展に貢献することである。NIMS からは木村クラスターマネージャーが新型炉部会運営小委員会委員に就任し、研究小委員会委員を担当することとなった。

4．今後の研究動向

原子力材料クラスターは 2009 年 12 月 1 日に設立され、第二期中期計画における活動期間は 1 年 4 ヶ月である。その活動の端緒についたばかりであり、今後の展開を充実化させる段階にある 2011 年 3 月に東日本大震災が発生し、福島第一原子力発電所において重大な事故が発生した。我が国だけでなく、世界中で原子力発電プラントの新規建設や新型原子炉の研究開発を大きく見直す必要に迫られており、今後のエネルギー源の確保が重大な問題である。

原子力に関わる物質材料研究としては、現在稼働中の原子力発電プラントの健全性・安全性をより一層高いレベルで維持するための材料研究や、放射性廃棄物の安全かつ確実な処分技術の高度化に貢献するとともに、物質材料研究の新たなツールとしてのビーム利用研究等を推進する。

データ集

組織連携図

第二期中期計画開始時（2006 年 4 月）



第二期中期計画終了時（2010 年 3 月）

生体材料研究領域
- 生体材料センター
- 生体材料研究萌芽ラボ
- 生体組織再生材料プロジェクト

環境・エネルギー材料領域
- 超耐熱材料センター
- 燃料電池材料センター
- 超伝導材料センター
- 光触媒材料センター
- 新構造材料センター
- 次世代太陽電池センター
- 環境・エネルギー材料萌芽ラボ
- LED 蛍光体プロジェクト
- 全固体リチウム二次電池プロジェクト
- 白金族金属材料プロジェクト
- 発電用熱電材料プロジェクト

材料信頼性領域
- 材料信頼性センター
- ハイブリッド材料センター
- センサ材料センター
- データシートステーション
- 材料創製支援ステーション
- 材料信頼性萌芽ラボ
- 非破壊評価プロジェクト
- 次世代耐熱鋼プロジェクト

共用基盤部門
- 超高圧電顕共用ステーション
- 強磁場共用ステーション
- 共用ビームステーション
- データベースステーション
- 分析支援ステーション

元素戦略センター

若手国際研究センター

国際ナノテクノロジーネットワーク拠点

大学院室
- **連係大学院**
  - 筑波大学〈物質・材料工学専攻〉
  - 北海道大学〈化学専攻〉〈生命科学専攻〉〈量子理学専攻〉
  - 早稲田大学〈ナノ理工学専攻〉
  - 九州大学〈物質創造工学専攻〉〈材料物性工学専攻〉
- **国際・国内連携大学院**

情報通信材料研究領域
- 半導体材料センター
- 光材料センター
- 磁性材料センター
- 情報通信材料研究萌芽ラボ

NIMS
独立行政法人 物質・材料研究機構

組織連携図

理事長　監事

理事

名誉フェロー／フェロー

NIMS顧問／名誉顧問／特別顧問

理事長（特別）補佐

審議役

監査室

秘書室

安全管理室

男女共同参画デザイン室

環境技術研究開発センター等建設室

つくばイノベーションアリーナ推進室

外部連携組織
- 筑波大学物質・材料工学専攻事務室
- ロールス・ロイス航空宇宙材料センター
- NIMS－UW 海外業務拠点
- NIMS－トヨタ次世代自動車材料研究センター
- バイオマテリアルメディカルイノベーションラボ
- NIMS-Leica バイオイメージングラボ
- NIMS-EMPA 海外業務拠点
- NIMS-サンゴバン先端材料研究センター

ナノスケール物質領域
- ナノ有機センター
- ナノセラミックスセンター
- ナノスケール物質萌芽ラボ
- 分子センシング材料プロジェクト

ナノテクノロジー基盤領域
- ナノ計測センター
- 計算科学センター
- 量子ドットセンター
- 量子ビームセンター
- ナノテクノロジー融合センター
- ナノテクノロジー基盤萌芽ラボ
- ナノ材料の社会受容プロジェクト

国際ナノアーキテクトニクス研究拠点（MANA）
- ナノシステム分野
- ナノマテリアル分野
- ナノグリーン分野
- ナノバイオ分野
- MANA ファウンドリ

ナノ材料科学環境拠点

低炭素化材料設計・創製ハブ拠点

クラスター／分野融合クラスター
- 電子顕微鏡クラスター
- 構造材料国際クラスター
- 腐食クラスター
- 自動車用将来材料クラスター
- 自然から学ぶナノテクノロジークラスター
- 環境浄化クラスター
- 有機デバイスクラスター
- 原子力材料クラスター

企画部
- 戦略室
- 企画調整室
- 評価室
- 国際室
- 広報室
- 人材開発室
- 連携推進室
- 科学情報室
- IT室

総務部
- 総務課
- 人事課
- 経理課
- 契約課
- 施設課

沿革

1956(昭和31)年07月　科学技術庁の付属機関として東京都目黒区に金属材料技術研究所（金材技研）設立。

1966(昭和41)年04月　科学技術庁の付属機関として東京都杉並区に無機材質研究所（無機材研）設立。

1967(昭和42)年05月　東京都文京区に移転。（無機材研）

1972(昭和47)年03月　筑波研究学園都市に移転。（無機材研）

1979(昭和54)年03月　筑波支所開設。（金材技研）

1995(平成07)年07月　筑波研究学園都市に移転。（金材技研）

2001(平成13)年04月　独立行政法人物質・材料研究機構法の施行により、金材技研と無機材研を統合し、独立行政法人物質・材料研究機構が発足。
研究部門は、3研究所（物質研究所、ナノマテリアル研究所、材料研究所）、事務部門は、1室2部（企画室、総務部、研究業務部）体制になる。

2001(平成13)年10月　企画室を廃止し、運営5室（総合戦略室、研究資源室、評価・国際室、産学独連携室、広報・支援室）を新設。
生体材料研究センター、超伝導材料研究センター、計算材料科学研究センター、材料基盤情報ステーションを新設。

2002(平成14)年04月　超鉄鋼研究センター、分析ステーション、エコマテリアル研究センター、強磁場研究センターを新設。

2002(平成14)年06月　ナノテクノロジー総合支援プロジェクトセンターを新設。

2003(平成15)年09月　若手国際研究拠点を新設。

2004(平成16)年03月　ナノ分子フォトニクス共同研究施設の廃止。

2004(平成16)年05月　超高圧電子顕微鏡ステーションを新設。

2004(平成16)年08月　運営5室（総合戦略室、研究資源室、産学独連携室、評価・国際室、広報室）及び研究業務部技術展開室を、運営5室（総合戦略室、知的財産室、評価室、国際・情報室、広報室）に改編。

2004(平成16)年12月　研究業務部、情報技術課、技術支援課を廃止。業務推進課及び施設課を総務部に移管。

2005(平成17)年10月　国際・情報室を国際室に変更。

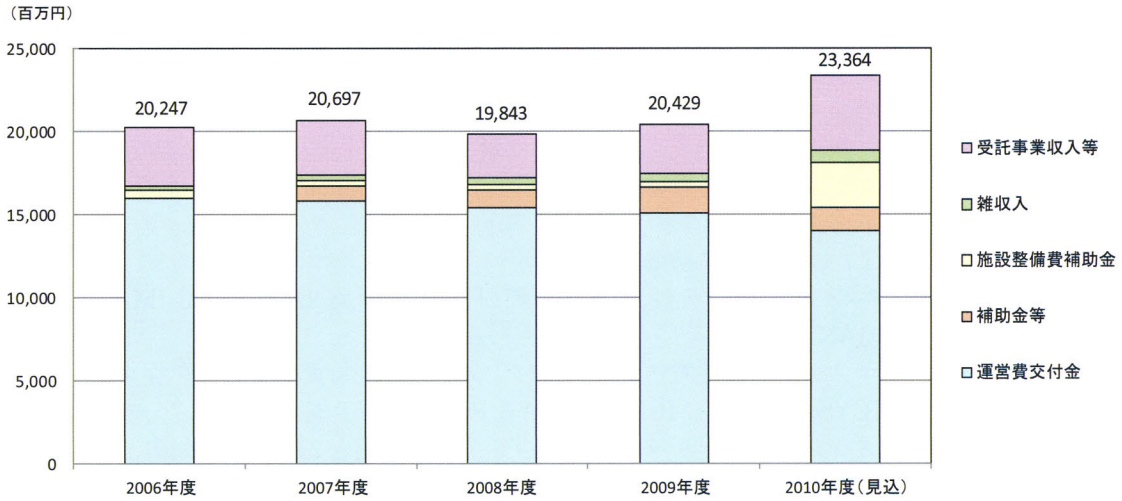
2006(平成18)年04月　第二期中期計画の開始に伴い、事務部門は、運営6室（総合戦略室、連携推進室、国際・広報室、企画調査室、人材開発室、IT室）に改編し、また、千現地区業務室、並木地区業務室、桜地区業務室及び目黒地区業務室に名称変更し、総務部に移管。
また、研究部門は、新たに6領域（ナノテクノロジー基盤領域、ナノスケール物質領域、情報通信材料研究領域、生体材料研究領域、環境・エネルギー材料領域、材料信頼性領域）に20センター（ナノシステム機能センター、ナノ計測センター、計算科学センター、量子ドットセンター、量子ビームセンター、ナノスケール物質センター、ナノ有機センター、ナノセラミックスセンター、半導体材料センター、光材料センター、磁性材料センター、生体材料センター、超耐熱材料センター、燃料電池材料センター、超伝導材料センター、光触媒材料センター、新構造材料センター、材料信頼性センター、コーティング・複合材料センター、センサ材料センター）、萌芽ラボに2ラボ（材料ラボ、ナノ物質ラボ）及び共用基盤部門に8ステーション（超高圧電顕共用ステーション、強磁場共用ステーション、データシートステーション、データベースステーション、共用ビームステーション、ナノファウンドリーステーション、材料創製支援ステーション、分析支援ステーション）を設置。

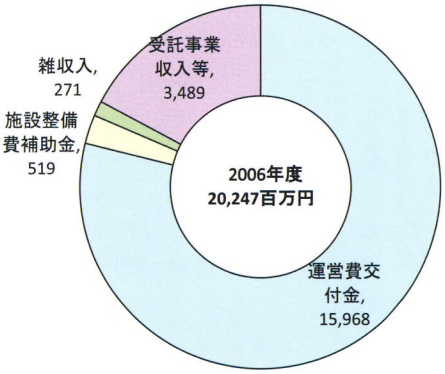
2007(平成19)年02月　運営7室（総合戦略室、連携推進室、国際室、広報室、企画調査室、人材開発室、IT室）に改編。

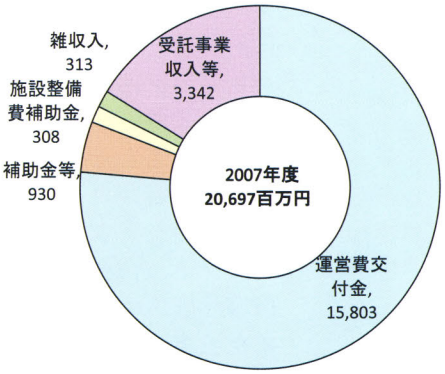
2007(平成19)年04月　科学情報室を新設し、運営8室に改編。

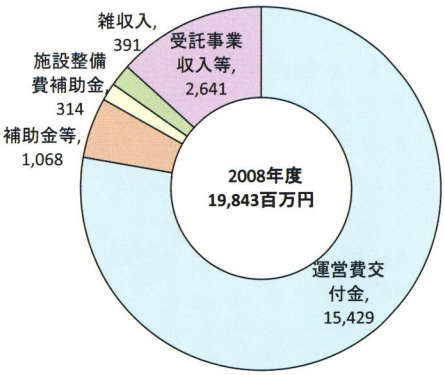
	ナノテクノロジー総合支援プロジェクトセンターを廃止し、NIMSナノテクノロジー拠点を新設。ナノファウンドリーステーションの廃止。
2007(平成19)年09月	評価室を新設し、運営9室に改編。
2007(平成19)年10月	事務部門を2部5室（企画部、総務部、秘書室、連携推進室、科学情報室、企画調査室、IT室）に改編。 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点を新設。
2008(平成20)年04月	企画調査室を廃止し、企画部に理事長室を新設及び総合戦略室を企画調整室に改組。連携推進室、科学情報室、IT室を企画部に移管。安全管理室を新設し、事務部門を2部3室（企画部、総務部、秘書室、安全管理室、監査室）に改編。また、各地区業務室を廃止。 クラスターを新設。若手国際研究拠点を廃止し、ICYS-IMAT及びICYS-MANAを新設。
2008(平成20)年10月	ナノシステム機能センター及びナノスケール物質センターを廃止。
2008(平成20)年12月	ICYS-IMAT及びICYS-MANAを統合し、若手国際研究センターを新設。
2009(平成21)年03月	男女共同参画デザイン室を新設し、事務部門を2部4室に改編。 次世代太陽電池センターを新設。
2009(平成21)年04月	研究部門は、NIMSナノテクノロジー拠点を国際ナノテクノロジーネットワーク拠点に、また、コーディング・複合材料センターをハイブリッドセンターに名称変更。ナノテクノロジー融合センター及びMANAファウンドリを新設。共用基盤部門からデータシートステーション及び材料創製支援ステーションを理事長直轄組織に移管。非破壊評価クラスター、サステナビリティクラスター、太陽光発電システム材料クラスターを廃止。9プロジェクト（ナノ材料の社会受容プロジェクト、分子センシング材料プロジェクト、生体組織再生材料プロジェクト、LED蛍光体プロジェクト、全固体リチウム二次電池プロジェクト、白金族金属材料プロジェクト、発電用熱電材料プロジェクト、非破壊評価プロジェクト、次世代耐熱鋼プロジェクト）を新設。 また、事務部門は、総務課にコンプライアンスチームを新設。企画部理事長室を戦略室に名称変更。総務部に各地区（千現、並木、桜、目黒）研究支援室を新設。
2009(平成21)年05月	材料ラボ、ナノ物質ラボを廃止し、各6領域に萌芽ラボを設置。環境技術研究開発センター等建設室を新設。
2009(平成21)年06月	構造材料国際クラスター、環境浄化クラスターを新設。元素戦略クラスターを廃止し、元素戦略センターを設置。若手国際研究センター大学院チームを廃止し、大学院室を新設。
2009(平成21)年08月	新設した有機デバイスクラスター含む5クラスターを分野融合クラスター、他2クラスターをクラスターとして改編。
2009(平成21)年11月	ナノ材料科学環境拠点を新設。
2009(平成21)年12月	原子力材料クラスターを新設。
2010(平成22)年01月	MANAナノマテリアル分野の2グループ（ソフトイオニクスグループ、ネットワーク錯体グループ）をナノグリーン分野に移動し、ソフトイオニクスグループを二次電池グループに名称変更。
2010(平成22)年03月	第三期中期計画共用基盤部門準備室を新設。
2010(平成22)年04月	MANA事務部門にアウトリーチチームを新設。
2010(平成22)年07月	NIMS－EMPA海外業務拠点を新設。
2010(平成22)年09月	MANAナノバイオ分野に複合化生体材料グループを新設。NIMS－サンゴバン先端材料研究センターを新設。
2010(平成22)年12月	低炭素化材料設計・創製ハブ拠点を新設。

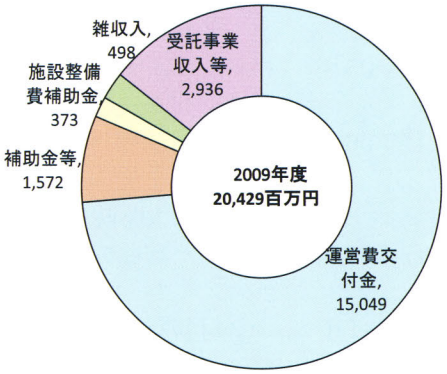
収入

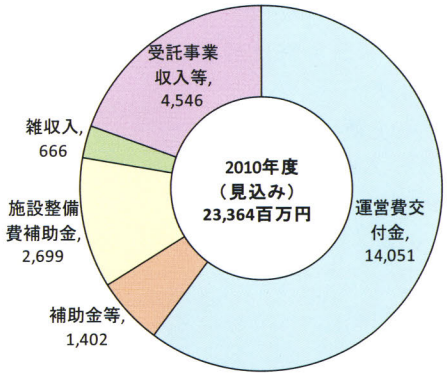








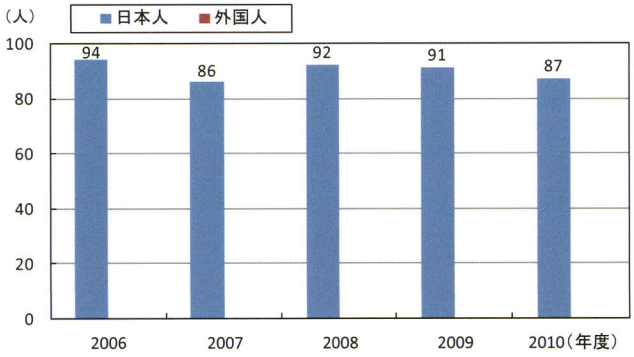




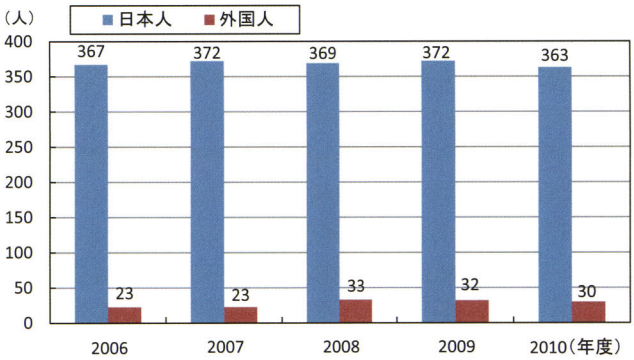
注）2010年度の数値は見込み額です。

職員

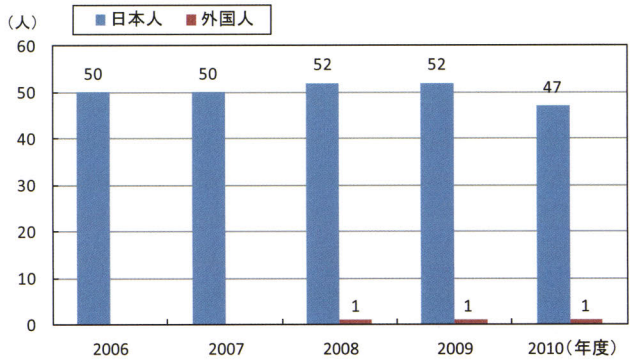
事務職



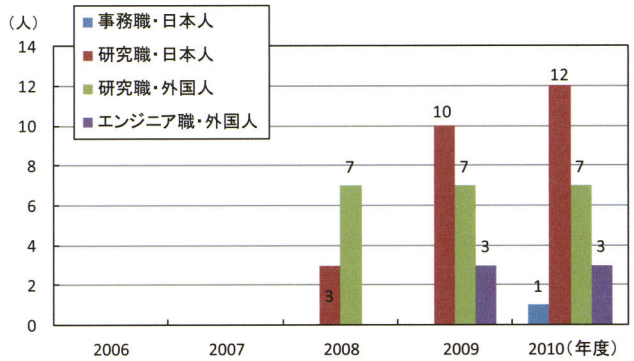
研究職



エンジニア職

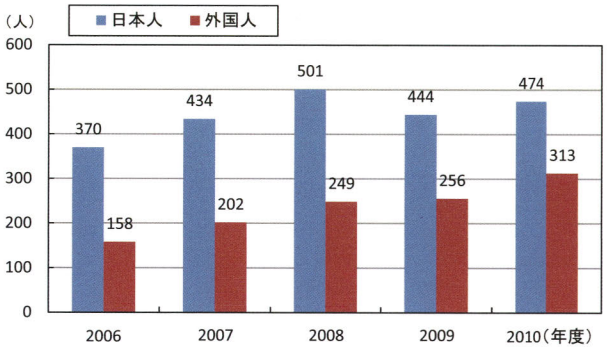


キャリア形成職員（事務職、研究職、エンジニア職）

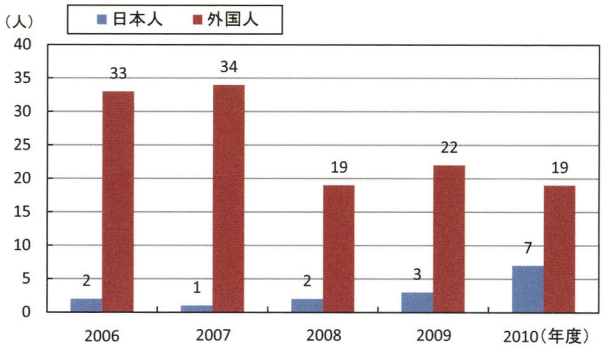


研究者受入

研究者受入（非常勤職員　特別研究員）

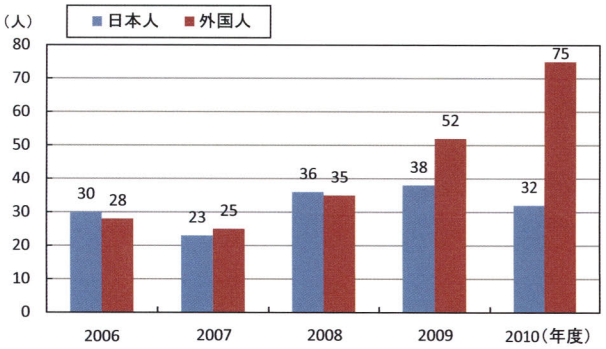


研究者受入（非常勤職員　若手国際研究拠点）

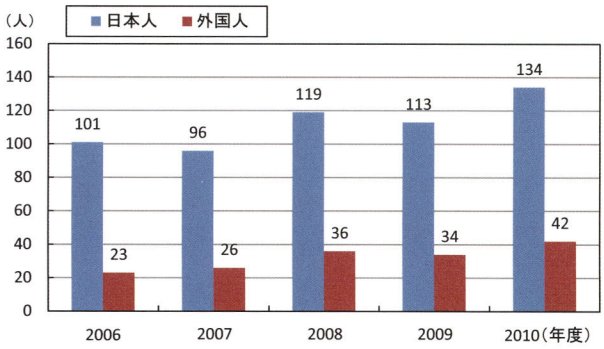


（2007年度まで外部資金、2008年度より運営費交付金で活動）

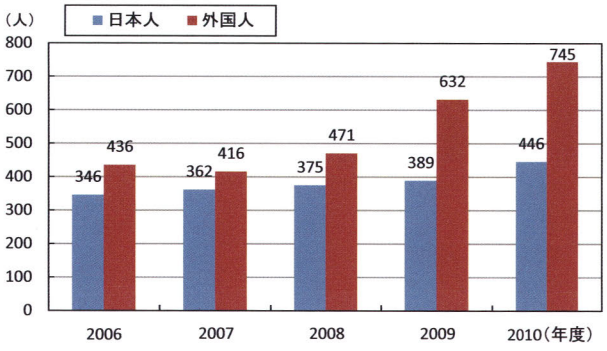
研究者受入（非常勤職員　NIMS ジュニア研究員）



研究者受入（非常勤職員　客員研究員）

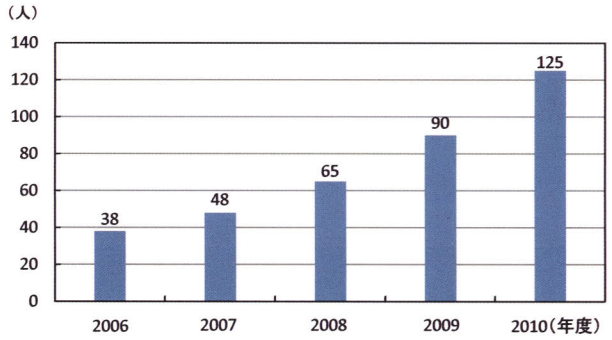


研究者受入（非常勤職員　外来研究員）

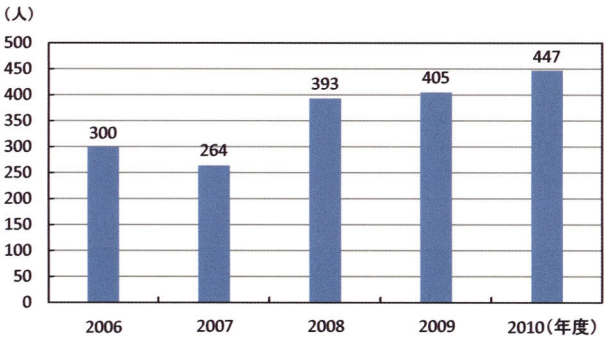


各種制度による学生受入

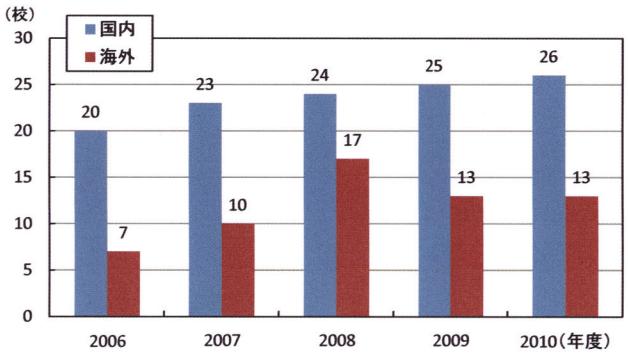
連係大学院　学生数



連携大学院　学生数

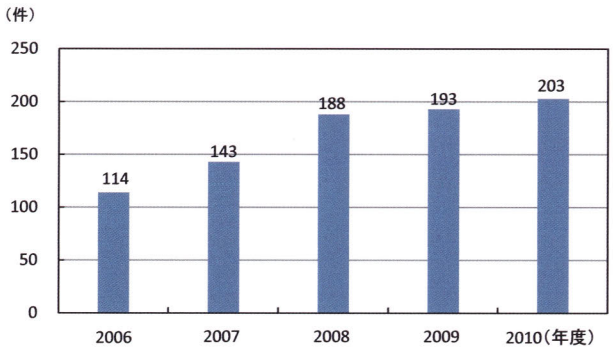


連携大学院

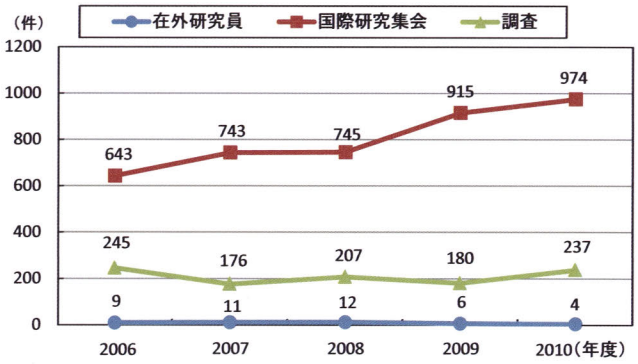


派遣

大学への講師派遣

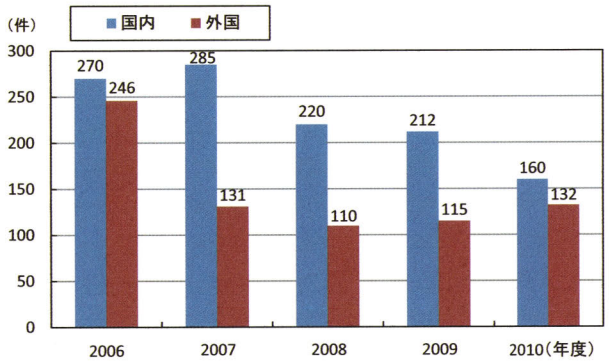


研究者派遣

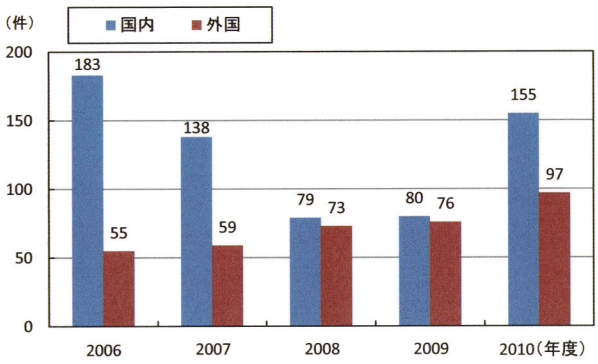


連携推進活動

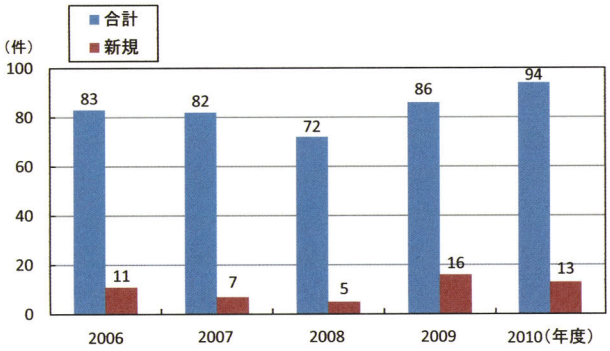
特許出願



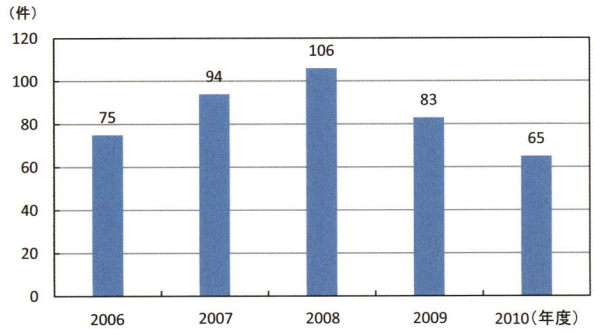
特許登録



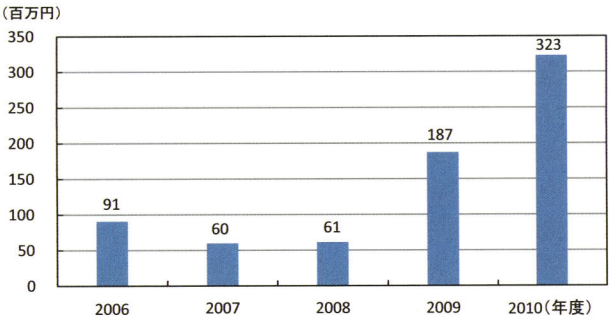
実施許諾



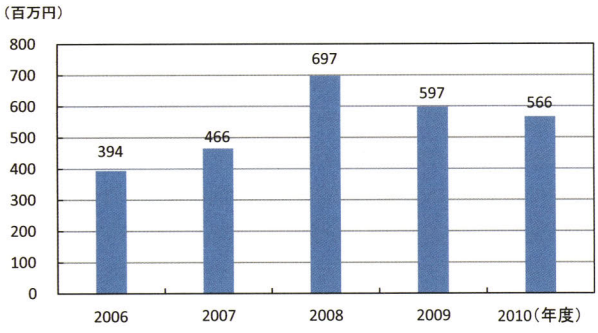
業務実施契約



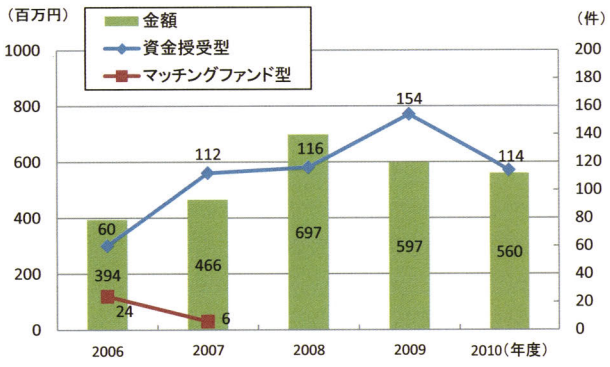
実施料収入



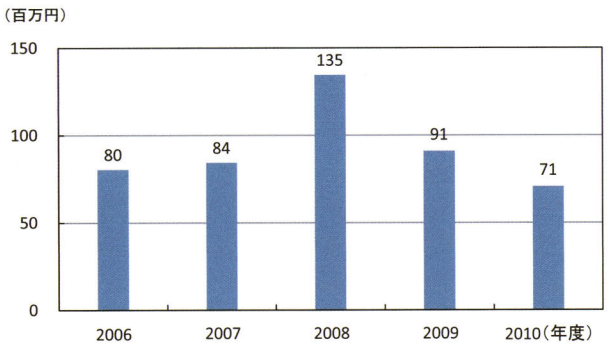
業務実施料収入



連携推進室共同研究

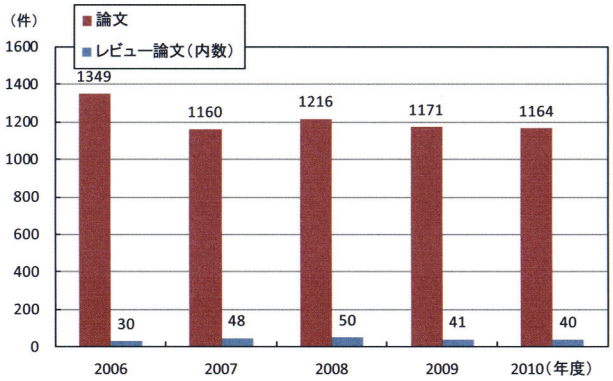


受託事業収入

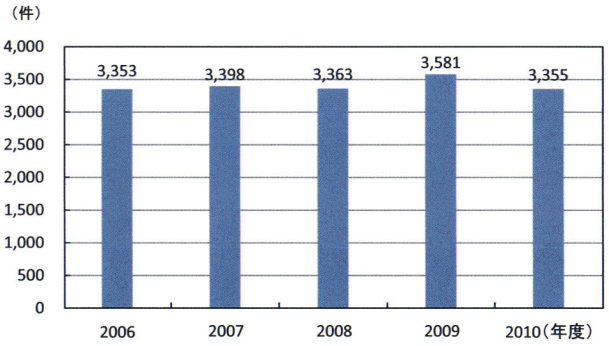


学術発表

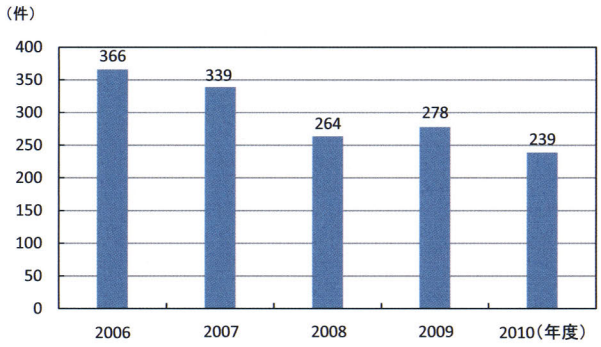
論文



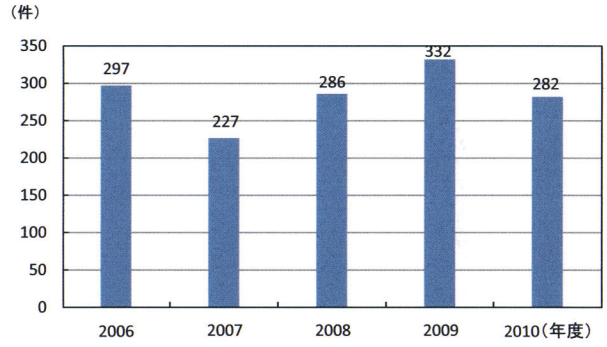
口頭発表



プロシーディングス



著作、解説・総説



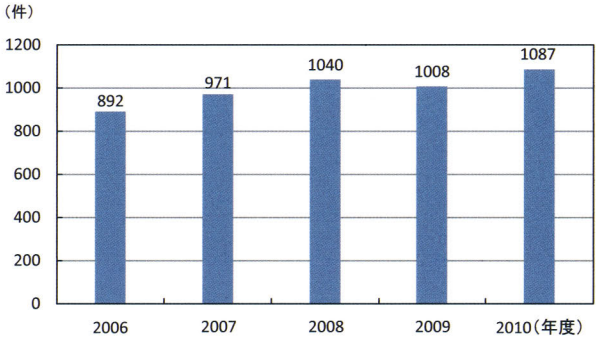
論文被引用数ランキング（材料科学分野）

独法化前 (1996.1~2000.12)		
1	マックスプランク研究所	4,886
2	東北大学	3,990
3	カリフォルニア大学 サンタバーバラ校	3,204
4	マサチューセッツ工科大学	3,095
5	ロシア科学アカデミー	3,026
6	ケンブリッジ大学	2,570
7	産業技術総合研究所	2,561
8	ペンシルベニア州立大学	2,517
9	京都大学	2,443
10	大阪大学	2,370
31	物質・材料研究機構	1,570

独法化後 (2005~2010)		
1	中国科学院	35,377
2	マックスプランク研究所	15,473
3	物質・材料研究機構	10,237
4	シンガポール大学	10,174
5	東北大学	9,984
6	マサチューセッツ工科大学	8,917
7	清華大学	8,728
8	産業技術総合研究所	8,150
9	CNRS	7,511
10	ジョージア工科大学	7,339

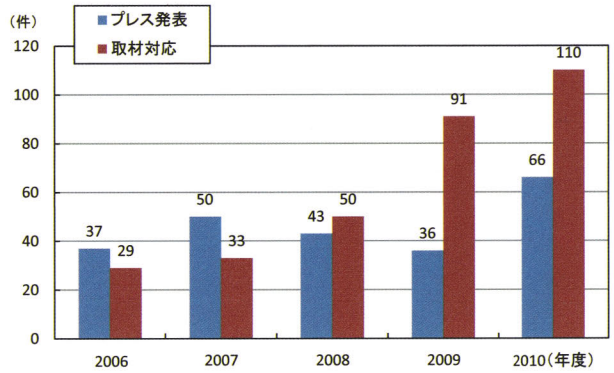
※本ランキングは，2010年3月のトムソンサイエンティフィック社のESIデータベースをもとに作成

研究集会参加

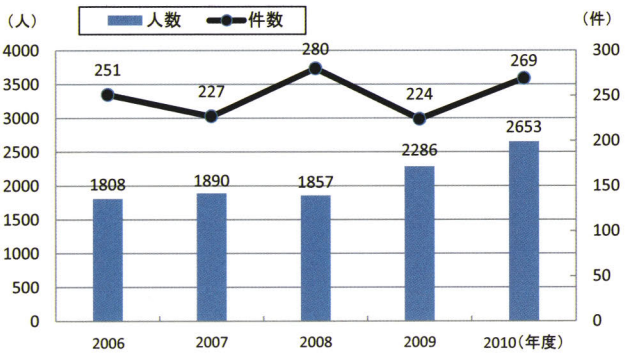


広報活動

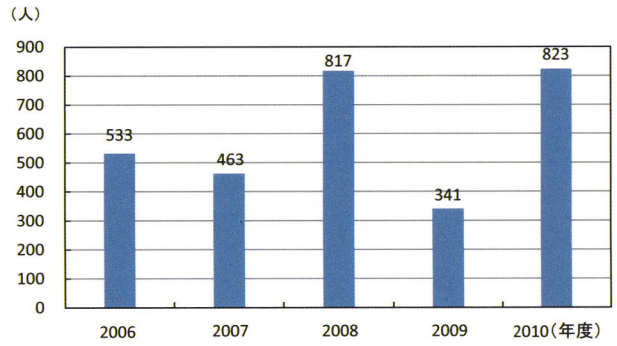
プレス発表



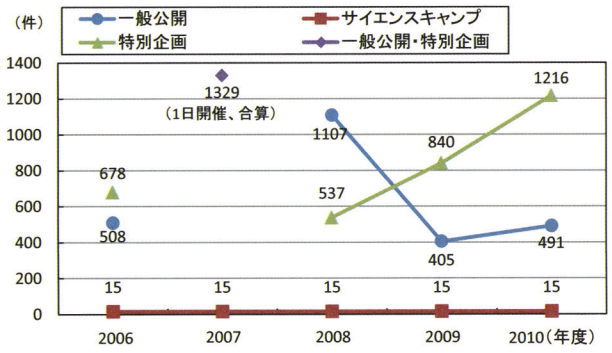
見学



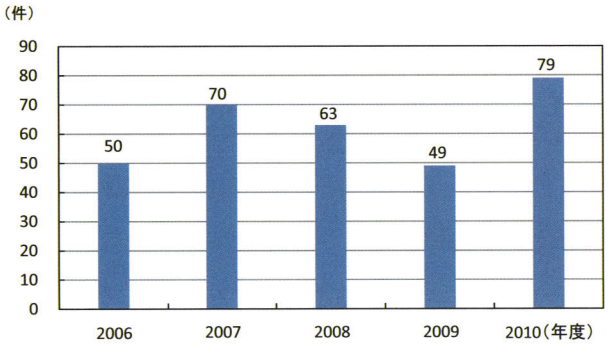
NIMS フォーラム



イベント



相談対応



主なプレス発表

2006 年度

1) 単一アトム移送による 1 次元量子井戸の創製に成功　2006/05/15
2) 室温で液状のフラーレン　2006/07/25
3) 液中分子ジェットで有機分子のナノオーダー配列固定に成功　2006/09/08
4) 歪ガラス合金に形状記憶効果を発見　2006/12/01
5) 電気伝導率の高いカーボンナノチューブの簡便な合成法の発見　2007/03/15

2007 年度

1) わが国の都市鉱山は世界有数の資源国に匹敵　2008/1/11
2) 結晶中の原子列を元素別に可視化　2007/10/26
3) 薄さ 2mm のエレクトロクロミック表示デバイス　2007/10/25
4) 共振器なしで高出力緑色レーザーを発生　2008/3/25
5) 衝撃に強い 1500 メガパスカル級低合金鋼の開発に成功　2007/8/27

2008 年度

1) 超微細結晶粒鋼の靭性の逆温度依存性を発見　2008/5/22
2) ‘生命の起源’有機分子は隕石の海洋爆撃によって生成した！　2008/12/8
3) 人手をかけずに使用済電子機器から「都市鉱石」を製造　2008/11/26
4) 電子ペーパーのマルチカラー化に成功　2008/4/14
5) 希土類フリーによる準結晶粒子分散マグネシウム合金の創製に成功　2009/3/24

2009 年度

1) 超多孔性ナノシートを用いて有機分子の超高速濾過を実現　2009/04/19
2) 一つのクリープ試験が、開始から 40 年を突破！　2009/06/16
3) 白金ナノ金平糖：微細構造を持つ白金ナノ粒子の開発に成功　2009/06/23
4) 六方晶窒化ホウ素を用いた遠紫外線面発光素子の試作に成功　2009/09/18
5) 都市鉱石からコバルト、さらに金を回収することに成功　2010/03/02

2010 年度

1) 重希土類元素ジスプロシウムを使わない高保磁力ネオジム磁石　2010/08/30
2) 従来材料比 10 倍：熱凝集耐性排ガス触媒の開発に成功　2010/10/05
3) 人工光合成の実現に大きく一歩前進　高活性光触媒材料を発見　2010/06/07
4) 有機分子層における脳のようなコンピューティング　2010/04/26
5) クリープ試験データの世界最長記録を更新　2011/02/24

理事長賞

区分	研究内容	氏名
第 1 回（2006 年度）		
研究功績賞	ナノシートの創製と機能性材料合成への応用	佐々木 高義
研究奨励賞	高分子ナノ空間におけるヘテロ金属イオンの動的集積制御とデバイス応用	樋口 昌芳
研究奨励賞	液中ナノジェット分子注入法を用いた有機分子ナノ構造体の創製	後藤 真宏
実用化功績賞	不定比欠陥制御による強誘電体単結晶の光応用分野における実用開発	北村 健二
知的基盤功績賞	ガラス工作技術による先端研究装置の開発	宮代 寛
知的基盤功績賞	NIMS 物質・材料データベースの新規構築と発信	山崎 政義
貢献賞	多様なアウトリーチ活動への貢献	宗木 政一
貢献賞	施設の適正な保全及びライフサイクルコストの低減への貢献	加藤 利勝
第 2 回（2007 年度）		
研究功績賞	水のポリアモルフィズムに関する実験的研究	三島 修
実用化功績賞	金属磁性材料に関するナノテクノロジーの先駆的研究	中谷 功
知的基盤功績賞	多目的パターンフィッティング・3D 可視化統合システムの開発	泉 富士夫
貢献賞	イルミネーション製作による NIMS の地域との交流に貢献	藤塚 正和、住吉 英志、永井 秀雄、小菅 通雄、湯山 道也、小森 和範、大西 桂子、内田 直哉、江村 聡、佐藤 守夫
第 3 回（2008 年度）		
研究功績賞 実用化功績賞	サイアロン蛍光体の実用化	廣崎 尚登
研究奨励賞	新たな高温熱電材料の開発　原子ネットワーク物質の制御	森 孝雄
研究奨励賞	リサイクル･低環境負荷な高分子を基盤材料にした高効率レーザーの研究開発	古海 誓一
研究奨励賞	太陽エネルギーの有効利用のためのナノ炭素材料の創製	若原 孝次
知的基盤功績賞	長時間高温強度試験と設計基準への寄与	木村 一弘、藤塚 正和、横川 賢二、金丸 修、久保 清、大場 敏夫、九島 秀昭、本郷 宏通、宮崎 秀子、渡部 隆、田淵 正明、澤田 浩太
貢献賞	NIMS の国際化に貢献	小林 美智子、納富 健文、荻野 誠、上村 揚一郎

区分	研究内容	氏名
第 4 回（2009 年度）		
研究功績賞	原子列を元素毎に可視化する先端電子顕微鏡法の研究	木本 浩司、松井 良夫、長井 拓郎
研究奨励賞	低温ほど強くて壊れにくい鉄鋼材料の開発	木村 勇次
研究奨励賞	新しい分子エレクトロニクス素子：ナノブレインの発明	Anirban Bandyopadhyay
研究奨励賞	原子間力顕微鏡を用いた単原子ペンによるナノパターニングの実現	Oscar Custance
知的基盤功績賞	高精度光学鏡面研磨装置の設計製作	増田 安次
貢献賞	超分子研究分野の国際的貢献	有賀 克彦
第 5 回（2010 年度）		
研究功績賞	原子スイッチの発明からその基礎研究ならびに実用化研究までの顕著な貢献	長谷川 剛、寺部 一弥
研究奨励賞	精密にモルフォロジー制御された革新的自己組織化構造材料の創製	中西 尚志
実用化功績賞	照明用蛍光体実用化、NIMS 過去最大の特筆すべき成果	廣崎 尚登
知的基盤功績賞	事故、事件などの NIMS の知的基盤技術の展開	篠原 正、竹内 悦男、蛭川 寿、木村 一弘、田沼 繁夫、古谷 佳之、伊藤 真二、小野寺 秀博、田原 晃、緒形 俊夫
貢献賞	NIMS の広報活動に貢献	小森 和範、宗木 政一、横川 忠晴、小川 一行、佐藤 守夫、戸田 佳明、阿部 太一、大場 敏夫、小野 嘉則
貢献賞	物質・材料研究最先端～NIMS 研究者紹介～編集に寄与	青木 芳夫
第 6 回（2011 年度）		
研究功績賞	超分子科学に関する卓越した研究業績並びに同分野における優れたレビュー論文の出版	有賀 克彦
研究奨励賞	高性能で化学的に安定な酸化物プロトン伝導体の開発	Emiliana Fabbri, Daniele Pergolesi
研究奨励賞	医学応用に向けた生体組織界面接合材料・技術の創製	田口 哲志
知的基盤功績賞	資源問題の現状分析、将来予測及び希少元素のリサイクルに関する先駆的業績	原田 幸明
貢献賞	Science and Technology of Advanced Materials (STAM) の発展と地位向上への卓越した貢献	谷藤 幹子、田中 高穂、目 義雄

主なイベント

2006 年度



小坂憲次文部科学大臣
ご視察（2006 年 8 月 30 日）



大韓民国副首相 Dr. Kim Woo-Sik
ご視察（2006 年 7 月 11 日）



ロールス・ロイス航空宇宙材料研究センター設立（2006 年 6 月 30 日）

2007 年度



松浪健四郎文部科学副大臣ご視察
（2007 年 2 月 18 日）

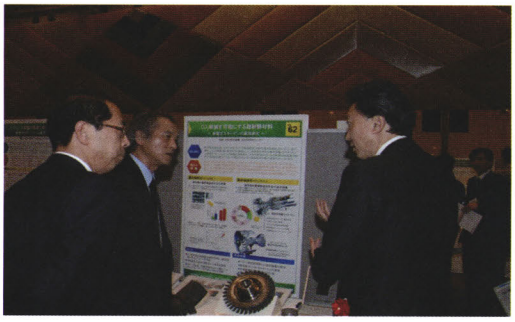
2008 年度



野田聖子科学技術政策担当大臣ご視察
（2008 年 8 月 12 日）



尾身幸次衆議院議員（元科学技術政策担当大臣）ご視察（2008 年 3 月 24 日）



環境・エネルギー材料研究展（NIMS 主催）における鳩山由紀夫衆議院議員（民主党幹事長）ご視察（2008 年 5 月 30 日）



NIMS－トヨタ次世代自動車材料研究センター開設
（2008 年 7 月 18 日）

2009 年度



川端達夫文部科学大臣ご視察
（2009 年 12 月 2 日）



大泉ひろこ衆議院議員ご視察
（2010 年 1 月 13 日）



つくばイノベーションアリーナ発足
（2009 年 6 月 17 日）

2010 年度



玄葉光一郎国家戦略担当大臣ご視察
（2011 年 1 月 29 日）



NIMS—サンゴバン先端材料研究センター設立（2010 年 7 月 1 日）

nano tech 2011 NIMS ブース　主なご視察者



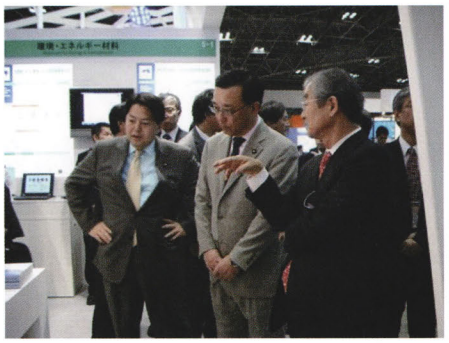
笹木竜三文部科学副大臣



林久美子文部科学大臣政務官



川端達夫衆議院議員（前文部科学大臣）



谷垣禎一衆議院議員（自由民主党総裁、中）と
林芳正衆議院議員（左）



タイ国科学技術大臣
Dr. Virachai Virameteekul



奥村直樹総合科学技術会議議員

普及啓発活動



サマーサイエンスキャンプ 2007
（2007 年 7 月 30 日～8 月 1 日）



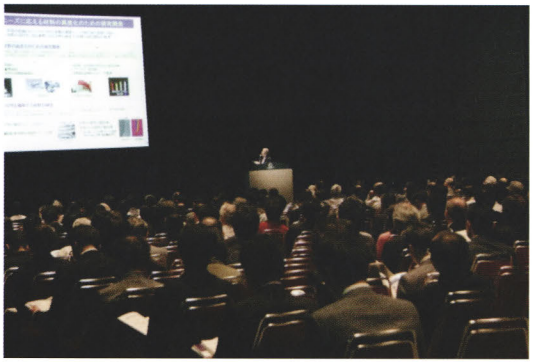
茨城県中学生ミニ博士事業
（2007 年 8 月 1 日～3 日）



一般公開における青少年特別行事
（2010 年 4 月 18 日）



つくば科学フェスティバル出展
（2009 年 12 月 19 日、20 日）



NIMS フォーラム
（2010 年 10 月 20 日）



nano tech 2011 出展
（2011 年 2 月 16 日～18 日）

主な発行物



タイトル	冊子発行日	ウェブ版公開年月
2020 NIMS Policy Paper　（英語版）	2007/06/01	不明
NIMS のビジョン　日本語版	2008/09/01	—
NIMS のビジョン　英語版	2008/12/01	—
世界最高峰の物質・材料研究所をめざして	2007/10/01	—
独立行政法人化をバネに世界の中核機関へと飛躍	2007/12/01	—
持続可能社会の実現を導く環境・エネルギー材料	2008/04/01	—
2006 年物質材料研究アウトルック　日本語版	2006/08/01	2006/08
2006 年物質材料研究アウトルック　英語版	2007/06/10	2006/08
元素戦略アウトルック	2007/08/01	2007/08
環境・エネルギー材料アウトルック　日本語版	2008/06/01	2008/06
環境・エネルギー材料アウトルック　英語版	2008/07/04	2008/06
物質材料アウトルック　別冊	2009/06/25	2009/06
NIMS21　日本語版	2006/08/01	2006/08
NIMS21　英語版	2006/11/01	2006/08
NIMS 研究成果　2006 年度　日本語版	2007/08/01	2007/08
NIMS 研究成果　2007 年度　日本語版	2008/06/01	2008/06
NIMS 研究成果　2007 年度　英語版	2008/10/01	2008/06
NIMS 研究成果　2008 年度　日本語版	2009/06/01	2009/06
NIMS 研究成果　2009 年度　日本語版	2010/07/20	2010/07
物質・材料研究最先端 2008～NIMS 研究者紹介～	2008/09/01	2009/03
物質・材料研究最先端 2009～NIMS 研究者紹介～	2010/01/04	2010/05
物質・材料研究最先端 2009　英語版	2011/01	2010/06

他に、英文学術誌「Science and Technology of Advanced Materials（STAM）」を定期的に発行：オンライン出版、オープンアクセス、日本語紹介サイトあり、月 2 万件を超える閲覧数。

所属長および定年制職員一覧

【理事長】岸 輝雄（2001年4月～2009年6月）、潮田 資勝（2009年7月～）
【理事】上原 哲（2005年9月～、北川 正樹（2006年4月～2008年3月）、野田 哲二、（2005年4月～2011年3月）、馬越 佑吉（2008年4月～2010年3月）、木村 良（2008年4月～2010年3月）、曽根 純一（2010年4月～）、室町 英治（2010年4月～）
【監事】渡辺 遵（2006年4月～2010年3月）、渡辺 久恒（2006年4月～2007年3月）、浅川 潔（2007年4月～2009年3月）、芳賀 研二（2009年4月～）、岸本 直樹（2010年4月～）

【NIMS顧問】岸 輝雄、【名誉顧問】齋藤 鐵哉、加茂 睦和、浅川 潔
【特別顧問】馬越 佑吉、渡辺 遵、北川 正樹、鯉沼 秀臣、岡野 光夫、志田 憲一

【審議役】榊原 裕二、須田 秀志、岩瀬 公一

【フェロー】潮田 資勝、青野 正和、猪俣 浩一郎、北村 健二、榊 裕之、佐々木 高義、立石 哲也、中沢 弘基、板東 義雄、宝野 和博、堀池 靖浩、三島 修、室町 英治、山本 昭二

【理事長特別補佐】小野寺 秀博、長井 寿、板東 義雄、宝野 和博、室町 英治（2007年度のみ）
【理事長補佐】有澤 俊一、木本 浩司、鈴木 博之（2007年度のみ）

ナノテクノロジー基盤領域
【領域コーディネーター】青野 正和、岸本 直樹、藤田 大介

ナノ計測センター
【センター長】藤田 大介
【定年制職員】Anirban Bandyopadhyay、Oscar Custance、石岡 邦江、石川 信博、大木 忍、大西 桂子、北島 正弘、木村 隆、木本 浩司、後藤 敦、鷺坂 恵介、清水 禎、竹口 雅樹、田沼 繁夫、丹所 正孝、中村 明子、端 健二郎、橋本 綾子、長谷川 明、長谷 宗明、原 徹、福島 整、藤田 大介、古屋 一夫、松井 良夫、吉川 英樹

計算科学センター
【センター長】大野 隆央
【定年制職員】Igor V Solovyev、阿部 太一、新井 正男、井上 純一、大出 真知子、小野寺秀博、片桐 昌彦、木野 日織、楠 克之、河野 昌仙、小林 一昭、小山 敏幸、佐々木 泰造、下野 昌人、末原 茂、館山 佳尚、田中 秋広、中田 悦夫、奈良 純、西野 正理、野々村禎彦、古月 暁、前園 涼、宮崎 剛

量子ドットセンター
【センター長】小口 信行、迫田 和彰
【定年制職員】井上 純一、今中 康貴、岩長 祐伸、大竹 晃浩、落合 哲行、川津 琢也、黒田 隆、榊 裕之（招聘研）、佐久間 芳樹、高澤 健、高増 正、竹端 寛治、田中 美代子、野田 武司、間野 高明、三井 正、三石 和貴、宮崎 英樹、矢田 雅規

量子ビームセンター
【センター長】岸本 直樹、藤田 大介
【定年制職員】雨倉 宏、石井 真史、泉 富士夫、上田 茂典、江場 宏美、大沼 正人、大吉 啓司、加藤 誠一、北澤 英明、倉橋 光紀、河野 健一郎、小林 啓介、櫻井 健次、鈴木 拓、鈴木 博之、武田 良彦、田中 雅彦、辻井 直人、寺田 典樹、中沢 弘基、長谷 正司、間宮 広明、道上 勇一、門馬 鋼一、山内 泰、山本 昭二、吉川 英樹

ナノシステム機能センター（2006年4月～2008年10月、以後国際ナノアーキテクトニクス拠点）
【センター長】青野 正和、中山 知信
【定年制職員】Huabing Wang、有沢 俊一、石井 明、宇治 進也、内橋 隆、大川 祐司、久保 理、櫻井 亮、新ヶ谷 義隆、高野 義彦、鶴岡 徹、寺嶋 太一、寺部 一弥、長尾 忠昭、長岡 克己、根城 均、長谷川 剛、羽多野 毅、矢ヶ部 太郎、山口 尚秀

ナノテクノロジー融合センター
【センター長】野田 哲二、【副センター長】花方 信孝
【定年制職員】池田 直樹、杉本 喜正、津谷 大樹、箕輪 貴司

ナノテクノロジー基盤萌芽ラボ
【萌芽ラボ長】井上 悟
【定年制職員】Huabing Wang、有沢 俊一、石井 明、関根 利守、羽多野 毅、宮澤 薫一、若原 孝次

ナノスケール物質領域
【領域コーディネーター】室町 英治、佐々木 高義

ナノ有機センター
【センター長】一ノ瀬 泉
【定年制職員】Jonathan P.Hill、Jianguo Huang、Jian Jin、Mi-Jeong Kim、Xinsheng Peng、相見 順子、荒川 秀雄、有賀 克彦、池田 太一、坂本 謙二、佐光 貞樹、杉安 和憲、竹内 正之、田代 健太郎、中尾 秀信、中西 尚志、樋口 昌芳、三木 一司、三井 圭太

ナノセラミックスセンター
【センター長】目 義雄
【定年制職員】張 炳國、金 炳男、李 継光、解 栄軍、石垣 隆正、井上 悟、打越 哲郎、岡田 勝行、奥山 秀男、亀井 雅之、白幡 直人、鈴木 達、武田 隆史、田中 英彦、西村 聡之、平賀 啓二郎、廣崎 尚登、廣田 憲之、古海 誓一、森田 孝治、吉田 英弘

ナノスケール物質センター（2006年4月～2008年10月、以後国際ナノアーキテクトニクス拠点）
【センター長】佐々木 高義
【定年制職員】Dmitri Golberg、Renzhi MA、Chengchun Tang、Chunyi Zhi、井伊 伸夫、海老名 保男、長田 実、小澤 忠、倉嶋 敬次、左右田 龍太郎、高田 和典、板東 義雄、三留 正則、森 孝雄、渡辺 明男

ナノスケール物質萌芽ラボ
【萌芽ラボ長】井上 悟
【定年制職員】相澤 俊、安藤 寿浩、井伊 伸夫、宇治 進也、大谷 茂樹、川村 史朗、小林 敬道、下村 周一、菅家 康、鈴木 芳治、瀬川 浩代、竹村 謙一、谷口 尚、寺嶋 太一、中野 智志、橘爪 秀夫、速水 渉、藤井 和子、三重野 正寛、矢ヶ部 太郎、遊佐 斉

情報通信材料研究領域
【領域コーディネーター】堀池 靖浩

半導体材料センター
【センター長】知京 豊裕
【定年制職員】陳 君、阿部 英樹、今井 基晴、色川 芳宏、梅澤 直人、川喜多 仁、小松 正二郎、佐久間 芳樹、関口 隆史、高見 誠一、長田 貴弘、深田 直樹、松井 ちさと、柳生 進二郎、山下 良之、吉武 道子、若山 裕

光材料センター
【センター長】大橋 直樹
【定年制職員】Taras Kolodiazhnyi、Encarnacion Antonia Garcia Villora、安達 裕、北村 健二、栗村 直、坂口 勲、澤田 勉、島村 清史、竹川 俊二、谷口 尚、轟 眞市、中村 優、不動寺 浩、古海 誓一、和田 芳樹、渡辺 賢司

磁性材料センター
【センター長】宝野 和博
【定年制職員】猪俣 浩一郎（招聘員）、大久保 忠勝、葛西 伸哉、介川 裕章、高橋 有紀子、林 将光、古林 孝夫、三谷 誠司、木村 秀夫、眞岩 幸治

情報通信材料研究萌芽ラボ
【萌芽ラボ長】堀池 靖浩
【定年制職員】木村 秀夫、眞岩 幸治

生体材料研究領域
【領域コーディネーター】立石 哲也、岡野 光夫、青柳 隆夫

生体材料センター
【センター長】立石 哲也、宮原 裕二、青柳 隆夫
【定年制職員】Martin Pumera、生駒 俊之、荏原 充宏、奥田 順子、貝塚 芳久、片岡 知歩、川上 亘作、川添 直輝、菊池 正紀、小林 尚俊、坂田 利弥、白井 暢子、末次 寧、田口 哲志、谷口 彰良、陳 国平、花方 信孝、廣本 祥子、丸山 典夫、山崎 智彦、山本 玲子、吉川 千晶

生体材料研究萌芽ラボ
【萌芽ラボ長】青柳 隆夫

環境・エネルギー材料領域
【領域コーディネーター】長井 寿

超耐熱材料センター
【センター長】原田 広史
【定年制職員】川岸 京子、北島 具教、小泉 裕、小林 敏治、坂本 正雄、平 徳海、谷 月峰、鉄井 利光、湯山 道也、横川 忠晴

燃料電池材料センター
【センター長】西村 睦、【副センター長】森 利之
【定年制職員】金 済徳、Ajayan Vinu、許 亜、Fei Ye、片田 康行、小林 清、古牧 政雄、出村 雅彦、平野 敏幸、宮澤 薫一、鷲頭 直樹

超伝導材料センター
【センター長】熊倉 浩明
【定年制職員】Alexei A Belik、何 東風、Taras Kolodiazhnyi、浅野 稔久、飯嶋 安男、磯部 雅朗、伊藤 喜久男、内田 吉茂、大井 修一、川嶋 哲也、菊池 章弘、北口 仁、木吉 司、黒田 恒生、小森 和範、櫻井 裕也、高野 義彦、竹内 孝夫、竹屋 浩幸、立木 実、橘 信、中根 茂行、西島 元、伴野 信哉、平田 和人、藤井 宏樹、松本 真治、松本 明善、宮川 仁、室町 英治、茂築 高士、山浦 一成、山口 尚秀

光触媒材料センター
【センター長】葉 金花
【定年制職員】Hem Raj SHARMA、梅澤 直人、小澤 清、押切 光丈、加賀屋 豊、加古 哲也、菊川 直樹、下田 正彦、砂金 宏明、田村 堅志、松下 明行、山田 裕久

新構造材料センター
【センター長】津崎 兼彰
【定年制職員】Alok Singh、秋山 英二、足立 吉隆、阿部 冨士雄、荒金 吾郎、江村 聡、大沢 嘉昭、大村 孝仁、木村 勇次、小山 敏幸、櫻谷 和之、染川 英俊、高森 晋、塚本 進、戸田 佳明、中村 照美、西村 俊弥、萩原 益夫、平岡 和雄、本田 博史、皆川 和己、向井 敏司 、宗木 政一、村山 光宏、目黒 奨、渡邊 育夢

次世代太陽電池センター
【センター長】韓 礼元
【定年制職員】Ashraful Islam、川喜多 仁、後藤 真宏、佐藤 宗英、角谷 正友、新倉 ちさと、野田 武司、安田 剛、柳田 真利

環境・エネルギー材料萌芽ラボ
【萌芽ラボ長】原田 幸明
【定年制職員】Sherif A.El-Safty、阿部 晴雄、磯田 幸宏、今井 義雄、江頭 満、木本 高義、小林 幹彦、今野 武志、篠原 嘉一、関戸 信彰、田中 秋広、長井 寿、沼澤 健則、御手洗 容子、村瀬 義治、安田 剛、山瀬 博之、山本 徳和

材料信頼性領域
【領域コーディネーター】香川 豊

材料信頼性センター
【センター長】小野寺 秀博、緒形 俊夫
【定年制職員】邱 海、阿部 孝行、荒木 弘、小野 嘉則、笠原 章、木村 一弘、木村 恵、後藤 真宏、小林 一夫、澤田 浩太、篠原 正、鈴木 裕、住吉 英志、竹内 悦男、田原 晃、田淵 正明、土佐 正弘、鳥塚 史郎、長島 伸夫、花村 年裕、早川 正夫、蛭川 寿、古谷 佳之、細矢 雄司、本郷 宏通、宮原 健介、山口 弘二、由利 哲美、渡部 隆

ハイブリッド材料センター（コーティング・複合材料センターを 2009 年 4 月に名称変更）
【センター長】黒田 聖治
【定年制職員】Susan Farjami、郭 樹啓、Christopher Mercer、井 誠一郎、江村 聡、垣澤 英樹、川喜多 仁、香川 豊、岸本 哲、京野 純郎、黒田 聖治、重藤 暁津、下野 昌人、田中 義久、土谷 浩一、内藤 公喜、長沼 環、細田 奈麻絵、村上 秀之、渡邊 誠

センサ材料センター

【センター長】羽田 肇

【定年制職員】Meiyong Liao、石田 章、大垣 武、神田 久生、小泉 聡、小出 康夫、齋藤 紀子、佐藤 守夫、角谷 正友、寺地 徳之、中村 真佐樹、菱田 俊一、任 暁兵、渡辺 明男

データシートステーション（2009年4月に共用基盤部門から材料信頼性領域に移管）

【ステーション長】木村 一弘

【定年制職員】阿部 孝行、磯部 次郎、大場 敏夫、緒形 俊夫、小野 嘉則、金丸 修、木村 恵、九島 秀昭、久保 清、小林 一夫、近藤 正人、澤田 浩太、篠原 正、下平 益夫、住吉 英志、竹内 悦男、田原 晃、田淵 正明、長島 伸夫、早川 正夫、蛭川 寿、福沢 安光、藤塚 正和、古谷 佳之、細矢 雄司、本郷 宏通、前田 芳夫、松本 文明、簔口 正雄、宮崎 秀子、村田 正治、山口 弘二、由利 哲美、横川 賢二、渡部 隆

材料創製支援ステーション（2009年4月に共用基盤部門から材料信頼性領域に移管）

【ステーション長】片田 康行、鳥塚 史郎

【定年制職員】荒金 吾郎、岩崎 智、川崎 昌彦、黒田 秀治、小松 誠幸、高橋 弘光、中里 浩二、檜原 高明、平出 貞夫、増田 安次、宮代 寛

材料信頼性萌芽ラボ

【萌芽ラボ長】原田 幸明

【定年制職員】Oleg Vasylkiv、足立 吉隆、井島 清、井出 邦和、井上 忠信、殷 福星、大塚 秀幸、片山 英樹、坂井 義和、澤口 孝宏、志波 光晴、唐 捷、名嘉 節、中根 茂行、長谷川 信一、升田 博之、山口 仁志、山脇 寿、芳須 弘

共用基盤部門

【部門長】古屋 一夫、田沼 繁夫

超高圧電顕共用ステーション

【ステーション長】古屋 一夫、松井 良夫、田沼 繁夫

【定年制職員】石川 信博、竹口 雅樹、木本 浩司、田中 美代子、長谷川 明、原 徹、三石 和貴

強磁場共用ステーション

【ステーション長】木吉 司、木戸 義勇

【定年制職員】浅野 稔久、伊藤喜久男、今中 康貴、宇治 進也、大塚 秀幸、大木 忍、木吉 司、小菅 通雄、後藤 敦、佐藤 明男、清水 禎、高澤 健、高増 正、竹端 寛治、丹所 正孝、寺嶋 太一、永井 秀雄、二森 茂樹、沼澤 健則、端 健二郎、廣田 憲之、松本 真治、松本 文明、湯山 道也

データベースステーション

【ステーション長】山崎 政義

【定年制職員】木村 一弘、清水 順也、徐 一斌、田中 秀雄、村田 正治

共用ビームステーション

【ステーション長】小林 啓介

【定年制職員】泉 富士夫、上田 茂典、大沼 正人、岸本 直樹、北澤 英明、櫻井 健次、田中 雅彦、松下 能孝、山下 良之、吉川 英樹

分析支援ステーション

【ステーション長】田沼 繁夫

【定年制職員】井出 邦和、伊藤 真二、岩井 秀夫、小黒 信高、貝瀬 正次、木村 隆、倉嶋 敬次、小須田 幸助、佐藤 晃、竹之内 智、堤 正幸、荻原 俊弥、長谷川 信一、福島 整、矢島 祥行、山口 仁志、和田 壽璋

ナノファウンドリーステーション（2006年4月～2007年3月）

【ステーション長】三木 一司

【定年制職員】清水 順也

ナノ物質ラボ（2006年4月～2009年4月、以後各領域萌芽ラボ）

【ラボ長】室町 英治、井上 悟

【定年制職員】Alexei A Belik、Jonathan P.Hill、Huabing Wang、相澤 俊、有賀 克彦、有沢 俊一、安藤 寿浩、井伊 伸夫、石井 明、磯部 雅朗、井上 悟、宇治 進也、内田 吉茂、大谷 茂樹、川嶋 哲也、小谷 和夫、小林 敬道、櫻井 裕也、重藤 暁津、下村 周一、菅家 康、鈴木 芳治、瀬川 浩代、関田 正實、関根 利守、竹村 謙一、谷口 尚、寺嶋 太一、長岡 克己、中西 淳、中野 智志、橋爪 秀夫、羽多野 毅、速水 渉、藤井 和子、細田 奈麻絵、三重野 正寛、三島 修、宮澤 薫一、森 泰道、矢ヶ部 太郎、山浦 一成、遊佐 斉、若桑 睦夫、若原 孝次

材料ラボ（2006年4月～2009年4月、以後各領域萌芽ラボ）
【ラボ長】原田 幸明
【定年制職員】David Andrew Head、Sherif A.El-Safty、Oleg Vasylkiv、足立 吉隆、阿部 晴雄、井島 清、磯田 幸宏、井出 邦和、伊藤 海太、井上 忠信、今井 義雄、殷 福星、江頭 満、大塚 秀幸、小川 一行、片山 英樹、木村 秀夫、木本 高義、小林 幹彦、今野 武志、坂井 義和、澤口 孝宏、篠原 嘉一、徐 一斌、志波 光晴、新野 仁、関戸 信彰、田中 秋広、土谷 浩一、唐 捷、名嘉 節、長井 寿、永川 城正、中根 茂行、中村 博昭、二瓶 正俊、沼澤 健則、長谷川 信一、馬場 晴雄、林 将光、眞岩 幸治、升田 博之、御手洗 容子、村上 秀之、村瀬 義治、安田 剛、山口 仁志、山瀬 博之、山本 徳和、山脇 寿、芳須 弘

元素戦略センター（2009年6月～）
【センター長】原田 幸明

国際ナノアーキテクトニクス研究拠点MANA（2007年10月新設）
【拠点長】青野 正和、【最高運営責任者】板東 義雄、【事務部門長】藤田 高広
【定年制職員】Alexei A Belik、Andreas Doenni、Emiliana Fabbri、Dmitri Golberg、Jonathan P.Hill、Renzhi MA、Daniele Pergolesi、Chengchun Tang、Lionel Vayssieres、Ajayan Vinu、Chunyi Zhi、安達 裕、荒川 秀雄、荒船 竜一、有賀 克彦、池田 直樹、内橋 隆、海老名 保男、大川 祐司、大西 剛、大橋 直樹、長田 実、小澤 忠、川本 直幸、久保 理、河野 昌仙、坂口 勲、鷲坂 恵介、櫻井 亮、櫻井 裕也、佐々木 高義、目 義雄、清水 順也、白幡 直人、新ヶ谷 義隆、左右田 龍太郎、高田 和典、田代 健太郎、館山 佳尚、田中 雅彦、田中 秋広、塚越 一仁、津田 俊輔、津谷 大樹、鶴岡 徹、寺部 一弥、冨中 悟史、長尾 忠昭、長岡 克己、中西 淳、長沼 環、中山 知信、生田目 俊秀、名雪 哲夫、野口 秀典、長谷川 剛、樋口 昌芳、廣田 憲之、深田 直樹、藤田 大介、古月 暁、宝野 和博、松本 信介、三留 正則、三成 剛生、箕輪 貴司、室町 英治、森 孝雄、森山 悟士、山内 悠輔、葉 金花、吉川 千晶、若林 克法

ナノ材料科学環境拠点（2009年11月新設）
【拠点長】潮田 資勝、【拠点マネージャー】長井 寿
【定年制職員】久保 佳実、小林 由佳、白井 康裕

ナノテクノロジー総合支援プロジェクトセンター（～2007年3月）
【センター長】岸 輝雄、【副センター長】米倉 実、小嶋 典夫
【定年制職員】平原 奎治郎

NIMSナノテクノロジー拠点（2007年4月～2009年3月）
【拠点長】岸 輝雄、潮田 資勝、【副拠点長】古屋 一夫、【運営室室長】平原 奎治郎
【定年制職員】池田 直樹、内田 直哉、小嶋 典夫、小出 康夫、清水 順也、杉本 喜正、知京 豊裕、津谷 大樹、花方 信孝、箕輪 貴司
国際ナノテクノロジーネットワーク拠点（2009年4月に名称変更）
【拠点長】野田哲二、【副拠点長】古屋 一夫、【定年制職員】内田 直哉

電子顕微鏡クラスター（2008年4月）
【マネージャー】竹口 雅樹、【定年制職員】北見 喜三、木本 浩司、倉嶋 敬次、長井 拓郎、原 徹、三石 和貴、三留 正則

戦略室（2009年4月～）
【室長】中村 和夫、【定年制職員】内田 直哉、門平 卓也、佐久間 芳樹、澤口 孝宏、多田 正広、松室 寛治、峯田 元、渡邊 英一郎

企画調整室（2008年4月～）
【室長】小野寺 秀博、村川 健作、【定年制職員】大縄 豊、大村 孝仁、河西 純一、片山 英樹、木村 勝利、小泉 聡、小林 清、近藤 潤紘、島根 義幸、末原 茂、立木 実、長岡 克己、西本 健司、不動寺 浩、峯田 元、森 孝雄、吉野 雄介

評価室（2007年9月～）
【室長】小野寺 秀博、黒澤 景、【定年制職員】高橋 和弘、西本 健司、吉野 雄介

国際室（2007年2月～）
【室長】神田 久生、竹村 誠洋、【定年制職員】Andreas Doenni、小池 一成

広報室（2007年2月～）
【室長】村川 健作、兵藤 知明、【定年制職員】阿部 孝行、今村 直樹、小森 和範、佐藤 守夫、宗木 政一、渡邊 義和

人材開発室（2006年4月～）
【室長】中村 和夫、片田 康行、黒澤 景、【定年制職員】阿部 太一、板倉 明子、佐藤 哲治、志田 憲一、丹所 正孝、納冨 健文、松本 信介、御手洗 容子、村川 健作、柳生 進二郎

科学情報室（2007年4月～）
【室長】谷藤 幹子、【定年制職員】David Andrew Head、大塚 真吾、高久 雅生、中島 裕子、中村 孝広、棒田 富美子

IT室（2006年4月～）
【室長】赤羽 隆史、【定年制職員】瀬川 剛、長島 隆、中村 孝広、簔口 正雄

連携推進室（2006年4月～）
【室長】中野 義知、村川 健作、青木 芳夫、【定年制職員】阿部 好夫、飯島 東江、石井 伸幸、今村 直樹、大和田 恵子、奥村 佳奈、河西 純一、梶山 沙織、川野 昌寛、川畑 太吾、木村 隆、小綿 龍太、近藤 潤紘、佐々木 良宜、菅谷 貴久世、杉田 浩二、田中 英彦、轟 眞市、長井 寿、中野 恵介、西本 健司、野村 弘子、畑田 史孝、原 龍雄、平野 敏幸、細貝 浩一、堀川 亮、本田 博史、松本 広樹、宮田 仁、森薗 繁光、八木 晃一、谷中 剛、吉田 重信、渡辺 明男、渡邊 義和

国際・広報室（2006年4月～2007年1月、国際室と広報室に改編）
【室長】神田 久生、【定年制職員】川野 昌寛、川端 千賀、竹村 誠洋、谷藤 幹子、渡邊 義和

総合戦略室（2006年4月～2008年3月、企画調整室に改組）
【室長】藤田 高弘、【定年制職員】内田 直哉、鯨井 脩、近藤 潤紘、清水 卓雄、杉本 喜正、高橋 和弘、中村 孝広、長山 由孝、松本 信介、峯田 元、大橋 直樹、長谷 正司、竹口 雅樹、生駒 俊之、花方 信孝、加藤 誠一、松下 明行

企画調査室（2006年4月～2008年3月）
【室長】米倉 実、小嶋 典夫、【定年制職員】門平 卓也、黒澤 景、兵藤 知明、松本 信介

理事長室（2008年4月～2009年3月、戦略室に名称変更）
【室長】小嶋 典夫、【定年制職員】内田 直哉、川喜多 仁、門平 卓也、多田 正広、峯田 元

秘書室
【室長】村川 健作、【定年制職員】浅野 広子、阿部 好夫、荒井 直樹、今西 祐子、徂徠 春子

安全管理室
【室長】藤塚 正和、赤羽 隆史、【定年制職員】荒木 弘、飯田 孝夫、石井 一夫、大和田 孝、国井 清人、小菅 通雄、永井 秀雄、中村 由喜夫、養田 満成

男女共同参画デザイン室（2009年3月～）
【室長】平野 敏幸、【定年制職員】板倉 明子、梅田 美希、奥村 佳奈、中村 孝広、野村 弘子、御手洗 容子、柳生 進二郎、横山 政人

監査室
【室長】青木 秀夫、保坂 正己、阿部 好夫、【定年制職員】飯塚 直幸、多田 正広、田中 恵美

総務部
【部長】根本 光宏、横山 治良、大柴 満、【参事役】奥津 光、大柴 満、永井 國博、真明 俊宏

総務部総務課
【課長】杉山 弘、田中 恵美、古川 絶不、【定年制職員】浅野 広子、飯塚 直幸、磯部 次郎、稲葉 良徳、岡崎 厚治、奥村 佳奈、木村 阿紀子、新満 道子、菅谷 武志、高野 薫、中島 裕子、野仲 哲史、古谷 知美、棒田 富美子、簔口 正雄、柳田 治行、横山 政人

総務部人事課
【課長】大友 専治、黒澤 弘義、【定年制職員】朝隈 歩、浅野 広子、荒井 直樹、石井 伸幸、海老澤 直紀、小田部 宜子、川中 智貴、神田 俊一、菅谷 武志、竹澤 孝子、友常 治平、中野 恵介、野村 弘子、福智 啓、堀川 亮、堀口 嘉樹、松本 広樹、三浦 貢、横山 政人

総務部経理課
【課長】草壁 和秀、木曽 明雄、、佐藤 司、飯島 東江、【定年制職員】海老澤 直紀、大縄 豊、岡野 正男、神松 圭、小綿 龍太、佐藤 泰司、白川 欣希、菅谷 貴久世、曽根 有希子、高田 烈将、田口 裕二、店曲 孝仁、抜井 章、根岸 佳典、福智 啓、細貝 浩一、松元 貴徳、吉野 雄介

総務部契約課
【課長】成島 泰久、青木 秀夫、岡野 正男、【定年制職員】小田部 宜子、柏木 亮、金子 忍、神松 圭、川中 智貴、木村 勝利、木村 阿紀子、小綿 龍太、斉藤 広好、白川 欣希、鈴木 晋、高田 烈将、田口 裕二、野仲 哲史、畑田 史孝、林 元基、広兼 篤志、保坂 正己、細貝 浩一、谷中 剛、飯島 東江、大和田 恵子、小綿 龍太、菅谷 貴久世、渡邊 義和

総務部施設課
【課長】柘植 政夫、保坂 正己、【定年制職員】飯田 孝夫、石井 一夫、大平 幹雄、片岡 公、関川 重芳、高橋 弘光、田中 正博、中島 一徳、名取 一明、宮下 博文、山口 修樹、養田 満成

千現地区研究支援室（2009年4月～）
【室長】金子 忍

並木地区研究支援室（2009年4月～）
【室長】浅野 広子、【定年制職員】斉藤 広好

桜地区研究支援室（2009年4月～）
【室長】小池 洋二、【定年制職員】磯部 次郎、広兼 篤志

目黒地区研究支援室（2009年4月～）
【室長】簑口 正雄、磯部 次郎

千現地区業務室（2006年4月～2008年3月）
【室長】野口 和子、【定年制職員】稲葉 良徳、大和田 孝、宮下 博文

並木地区業務室（2006年4月～2008年3月）
【室長】北見 喜三、【定年制職員】大縄 豊、大平 幹雄、古谷 知美

桜地区業務室（2006年4月～2008年3月）
【室長】岡野 正男、【定年制職員】岡崎 厚治、広兼 篤志、宮下 博文

目黒地区業務室（2006年4月～2008年3月）
【室長】近藤 正人、簑口 正雄、【定年制職員】関谷 紀子、田中 正博、峯田 元

大学院室（2009年6月～）
【室長】井上 悟、【定年制職員】徂徠 春子、納冨 健文

若手国際研究拠点（2003年9月～2008年3月）
【センター長】板東 義雄、【定年制職員】Alexei Belik、Jian Jin、池田 太一、石井 真史、色川 芳宏、梅沢 直人、大垣 武、片岡 知歩、小池 一成、河野 健一郎、後藤 真宏、小林 清、櫻井 裕也、澤口 孝宏、重籐 暁津、介川 裕彰、関戸 信彰、武田 隆史、橘 信、津田 俊輔、寺地 徳之、寺田 典樹、唐 捷、長田 貴弘、中西 淳、中西 尚志、納冨 健文、樋口 昌芳、宮崎 英樹、村瀬 義治、森山 悟士、山内 悠輔

ICYS-IMAT（2008年4月～2008年11月、ICYS-MANAと統合され若手国際研究センター新設）
【センター長】潮田 資勝、【副センター長】藤田 大介、土谷 浩一

ICYS-MANA（2008年4月～2008年11月、ICYS-IMATと統合され若手国際研究センター新設）
【センター長】板東 義雄

若手国際研究センター（2008年12月～）
【センター長】潮田 資勝、三浦 登、【副センター長】藤田 大介、土谷 浩一、菱田 俊一、【定年制職員】納冨 健文

NIMS 5年の歩み

第二期中期計画（2006~2010年度）

独立行政法人
物質・材料研究機構

発行日：2011年6月30日

発行人：独立行政法人物質・材料研究機構
企画部門広報室
兵藤 知明
〒305-0047　茨城県つくば市千現1-2-1
電話：029-859-2026
FAX：029-859-2017
E-mail：PR@nims.go.jp
http://www.nims.go.jp/

◆本書に関するご意見・お問い合わせは上記担当部署までお願いいたします。

© 2011 National Institute for Materials Science　　Printed in Japan
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。