

NRIM NEWS



科学技術庁 金属材料技術研究所

National Research Institute for Metals



研究最先端

- 微小構造物作製技術の開発
- 白金族金属を用いた高融点超合金の開発
- $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ はなぜ超伝導になったのか？

えぬりむ



6

1999 JUNE

微小構造物作製技術の開発

第5研究グループ
今野 武志

部品を組み立てるように粉体粒子を集積化させて、粒子の個々の機能をも集積化させることにより多機能な材料や高度な機能をもつ材料の創製を目指す粒子アセンブル技術の開発を行っています。マイクロプローブ法は、粒子アセンブル技術の一環として開発しており、金属プローブと金属基板間の電圧制御によって、粒子1粒ずつを選択し、捕捉して所定の位置に配置する技術（粒子マニピュレーション技術）とプローブと基板間に放電させて、所定の位置に配置した粒子を接合する技術（微小接合技術）を組み合わせたものです。この技術は1粒ずつの粒子の自在な操作と接合を同一プローブで、同一ステージ上で容易に行えるので、材料創製だけでなく色々な分野におけるマイクロファブリケーション技術としても有用であると期待しています。

図1は粒子マニピュレーション及び微小接合の実験に用いた装置の模式図を示します。装置は1200×900mmの除振テーブル上に据え付けられ、光学系、ステージ系及び電源部から構成されています。

光学系は基板の斜め上方向、及び横方向の基板面と平行になる位置から観察できるように配置した実体顕微鏡とCCDカメラ、モニターテレビ及び画像記録装置からなります。観察画像はモニターテレビ上で100～1200倍に拡大可能です。プローブには直径0.66mmで先端を2μm径まで研磨したタングステン針を用いました。

粒子マニピュレーションは選択、吸着、引き上げと移動、配置の4つの工程からなっており、これら一連の工程を直径60～80μmの金粒子を用いて、実証しました。

すなわち、モニターテレビで観察しながら、1個の金粒子を選択して、プローブと基板間に20～50Vの電圧を負荷し、電界集中が起こるプローブ先端に粒子を吸着させ、粒子を所定の位置へ移動・配置させ、その後電圧を除荷し、プローブを引き上げました。

微小接合はプローブを基板上の粒子に接触させて、プローブと基板間に8kV以上の高電圧を負荷して放電させる接触法と、プローブ先端と粒子上面の距離を数

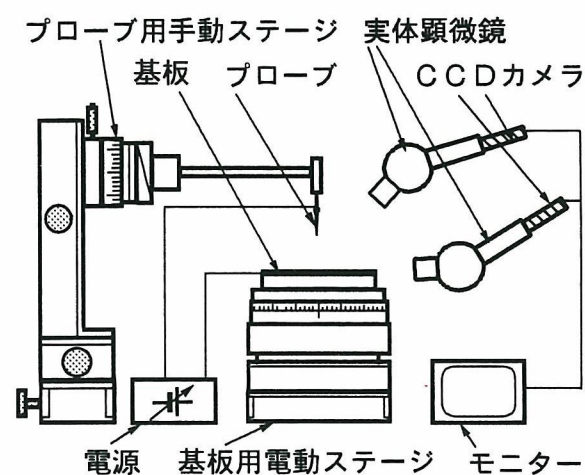


図1 実験装置の模式図

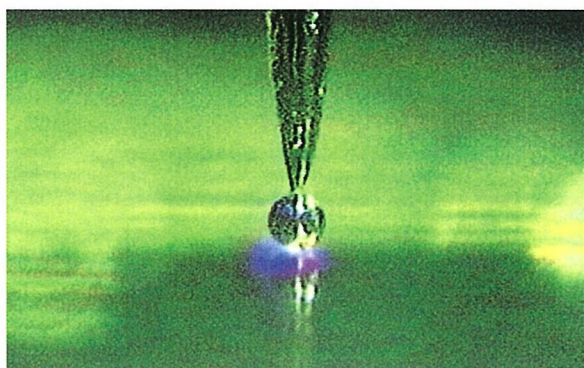


写真1 接触接合の一例

十 μm –数百 μm 離して約1 k V以上の電圧を負荷して放電させる非接触法とがあり、接触法は粒子を仮止めするために、また、非接触法はより強固に接合されるので本接合に用いています。

写真1は金の基板上の直径60 μm の金粒子をプローブ先端に接触させ、10 k Vの高電圧を負荷したときの放電の様子を示します。放電が起こると、青白い発光が粒子と基板間の微小な間隙に発生し、その際の熱発生により粒子が基板に溶接されることが確認できました。

写真2は粒子を2段に積み上げて、接触法により仮止め固定後、プローブ先端と粒子上面を約50 μm 離し、プローブと基板間に1.2 k Vの電圧を負荷したときのプローブ先端から発生する放電炎を示しています。発生する放電炎は粒子間の接合界面まで達しています。非接触法により、1段目と2段目の粒子の接合部は粒子間の境界部を判別できない程度に完全に溶接しました。

プローブによる粒子マニピュレーションと微小接合技術の応用可能性を調べる目的で粒子のみで構成された微小構造体と粒子配列体を試作しました。

写真3は平均粒径40 μm の金粒子を基板表面に対して垂直方向に積み重ねて接合した、金材技研のイニシャルNRIMの立体文字です。このように粒子1粒ずつを任意の位置に接合することにより複雑な立体形状を得ることができます。

写真4は直径約50 μm の金属被覆ポリマー粒子72個の配列体で、銅基板上に125 μm 間隔で配列させています。この配列体の粒子サイズ及びピッチは半導体実装技術の主流となっているボールグリッドアレー（BGA）による実装配線を指向したものです。現行のBGA配線は300ピン/ cm^2 以上を対象とし、実装ピッチとして約300 μm が限界となっています。写真4で示した配列結果は現行の実装ピッチの半分

以下の間隔で基板表面に規則正しく配列、接合できている、エレクトロニクスにおける実装技術として利用できると考えています。

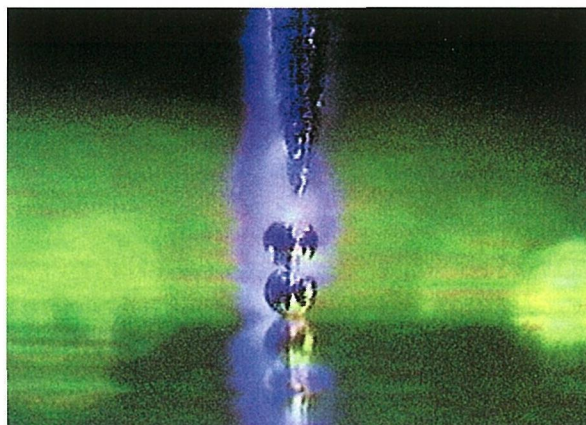


写真2 非接触接合の一例

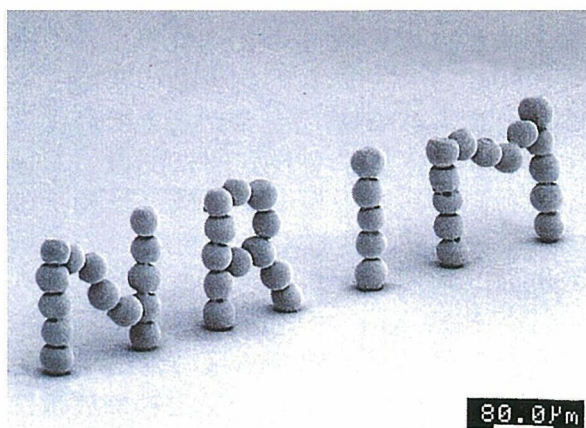


写真3 立体文字の試作例

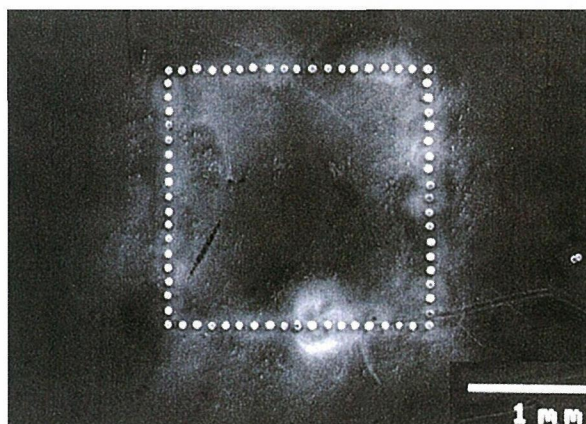


写真4 ポリマー粒子の配列例

白金族金属を用いた高融点超合金の開発

第3研究グループ
御手洗 容子

発電用ガスタービンや航空機のジェットエンジンには、エネルギーの効率的な利用のため、よりいっそうの熱効率を求められています。新世紀耐熱材料プロジェクトでは、これらの動、静翼材に使われているNi基超合金の耐用温度の向上のための研究が行われていますが、最近のタービン入口温度は1500℃以上を要求され、融点が1455℃であるNiを用いた合金では、大幅な耐用温度の向上は困難です。

そこで新しい試みとして、Niよりも融点の高い白金族金属、特にIr（イリジウム：融点2447℃）およびRh（ロジウム：融点1960℃）をベースにした合金の研究を行っています。Ni基超合金が高温で高強度を示すのは、原子が規則的に配置した領域（析出物）が不規則な領域（母相）の中に立方体状に生成し、この二つの領域の境界（相界面）が高温での変形を抑えるためです。代表的なIr基合金には、Ni基超合金と同様に、立方体状の析出物が生成します（図1a）。また、析出物が板状に生成して迷路状の組織を示す合金もありました（図1b）。このような二相組織を持

つ高融点の合金を、白金族金属基高融点超合金と名付けました。

図2に高融点超合金の強度の温度依存性を、典型的なNi基超合金、高温材料として知られているW基合金とともに示します。Ni基超合金の強度が800℃以上で急に下がるのに対し、高融点超合金は800℃以上でも高強度を保っています。1500℃以上でも、W基合金並の強度を示しました。しかし、Ir基高融点超合金は、大きな力に耐えられますが、脆く、変形をほとんどせずに割れる、という欠点があります。

そこで、脆さを改善するために、第三元素を添加して、その効果を調べています。例えば、変形しやすいことで知られているNiを20%添加すると、室温での変形量（延性）が改善され、しかも強度は二元合金より若干下がるもののほぼ同程度を保っています（図3）。しかしNiを30%以上添加すると、弱く脆い相が新しく生成するため、強度が低くなり、室温延性が再び下がります。このほかにもMoやB、Cなどの元素を添加して、その影響を調べています。

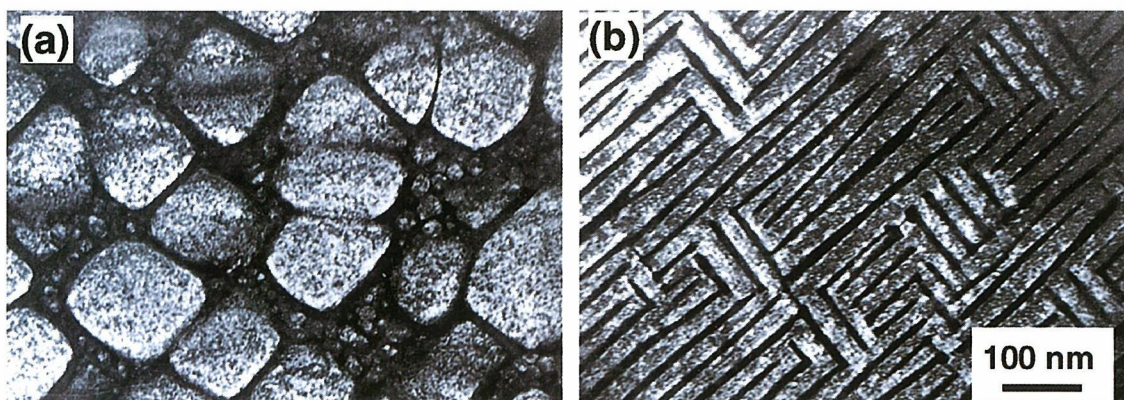


図1 Ir基合金の透過電子顕微鏡組織。(a)Ir-15at%Nb (b)Ir-15at%Zr.

高融点超合金のもう一つの欠点は、比重が大きいことです。比重が大きいと、ガスタービンの動翼のように高速で回転する部分には使うことができません。そこで、比重の大きなIrやRhを、高温で高強度を示す性質を損なわない程度に、比重の小さな元素でできるだけ置き換えられないか、調べています。先ほど示したNiは比重がIrの半分以下ですから、延性が改善される効果があるだけではなく、比重を小さくするという役割も果たしています。

さらに新しい試みとして、立方体状の析出物が生成するNi基合金と高融点超合金を混合した合金を探索しています。立方体状の析出物を生成する合金同士を混ぜ合わせることで、新しくできる合金も立方体状の析出物を生成する可能性があり、高融点超合金の長所である高温での高強度を保ちつつ、Ni基合金の長所である延性を示し、さらに比重が軽くなるだろうと予想しました。まず、Ni-Al合金とIr基二元合金を組み合わせて四元合金を作製しました。図4に四元合金の強度の、Ir基合金の割合に対する関係を示します。四元合金はIr基二元合金よりも強度は小さいですが、代表的なNi基超合金よりも大きな強度を示し、かつ、室温延性に優れていることがわかりました。これらの合金の組織を制御しながら、強度を測定し、最適な組成を調べています。

高融点超合金は、基礎的なデータがほとんどないため、Ni基超合金に対して行われているようなデータベースを用いた経験論的な計算や理論計算による設計は困難です。そのため、試行錯誤でしか設計はできませんが、なぜ強度がでるのかということを調べながら、そのメカニズムを参考に、よりよい性質の（高温高強度、高い室温延性、など）合金を開発しています。

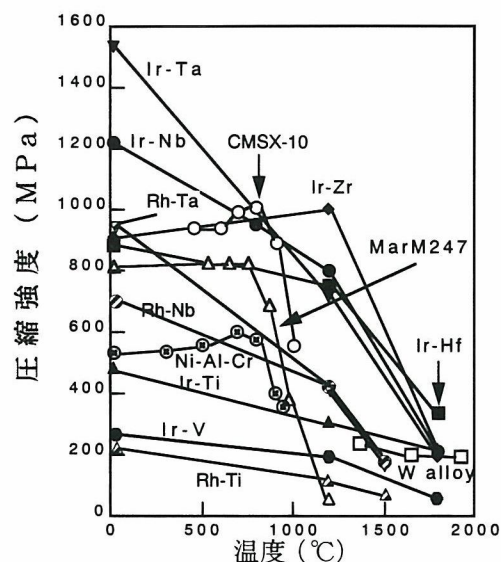


図2 圧縮強度の温度依存性

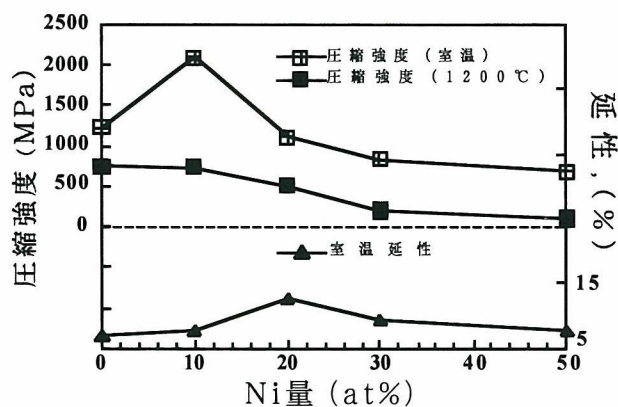


図3 Ni添加したIr-15at%Nb合金の圧縮強度と室温延性

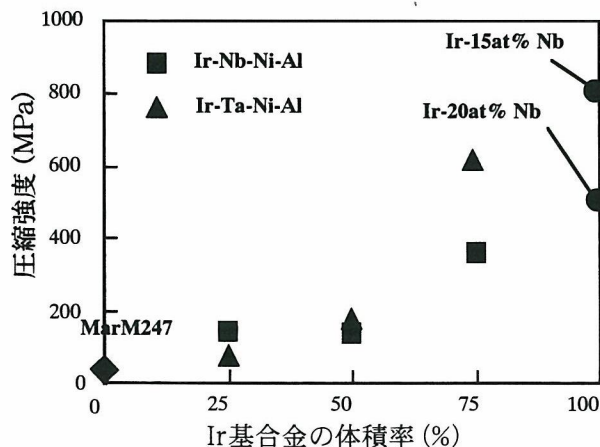


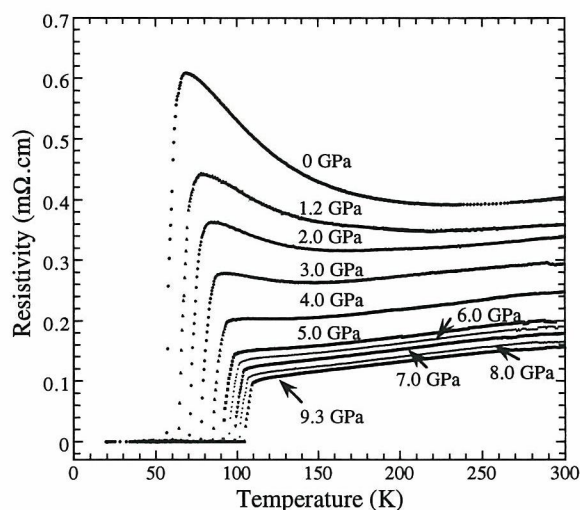
図4 1200℃におけるIr-Nb-Ni-AlおよびIr-Ta-Ni-Al合金の圧縮強度

PrBa₂Cu₃O_xはなぜ超伝導になったのか？物性解析研究部
葉 金花

YBa₂Cu₃O_xを代表とするRBa₂Cu₃O_x(R:希土類元素)酸化物高温超伝導体が発見されてからの10年間、YをPrに置き換えたPrBa₂Cu₃O_xは超伝導特性を示さない例外として信じられてきました。理論的にもこの現象を説明するために様々な仮説が提案されていました。中でも、Pr原子の4f軌道が酸素原子の2p軌道と混成状態になるため、ホールが動きにくい状態となり、超伝導を示さなくなるという混成軌道説が広く受け入れられていました。しかし、最近特殊な手法、例えば薄膜法、溶媒移動帯溶融法(TSFZ)によって作製されたPrBa₂Cu₃O_xが超伝導を示すことが報告されました。本研究ではこの新しい超伝導体の機構解明を目的としました。

この研究においては極限状態（高圧、低温）での物性測定などを含んだ複数の手法を用い、様々な角度から超伝導現象の究明を行いました。まず、キュービクアンビル型高圧装置を用いた電気抵抗測定により、PrBa₂Cu₃O_x単結晶の加圧下における超伝導転移温度変化を調べました。また、加圧下の物性変化を本質から究明するため、高分解能ダイヤモンドアンビル加圧装置を用い、加圧下の結晶構造変化をも調べました。さらにX線プリセッションカメラ及び四軸回折計を用いた単結晶構造解析を通じ、超伝導を示すTSFZ試料と示さないフラックス試料との構造上の違いを明らかにしました。

図1に示すように、加圧に伴い、PrBa₂Cu₃O_xの超伝導転移温度T_cが急激に高くなることが観察されました。従来のPr部分置換試料では加圧に伴いT_cは急激に低下しますので、この結果は驚くべきことでした。また、最もよく知られている

図1 PrBa₂Cu₃O_xの加圧下における電気抵抗の温度依存性

YBa₂Cu₃O_x酸化物超伝導体の転移温度が1万気圧あたり1Kぐらいしか上がらないことに対し、PrBa₂Cu₃O_xでは7Kも高くなり、圧力効果が異常に大きいことも判明しました。10万気圧でのT_c上昇が最大50Kにも観察され、酸化物超伝導体においては記録的な値となりました。さらに、通常酸化物超伝導体はある程度高い圧力（～4万気圧）をかけると、T_cが上昇しにくくなり、さらに圧力をかけるとT_cが逆に下がることに対し、PrBa₂Cu₃O_xでは測定限界の10万気圧まで上昇を続けています。一方、加圧下の結晶構造変化は図2に示すように格子定数が連続的に圧縮されていくことに留まり、相転移などは観測されませんでした。加圧下における軸長の縮小から、PrとOの距離が短くなるのが容易に想像できます。仮に軌道混成説が正しければ、加圧下においては軌道混成がより強くなり、T_cの低下が予想されます。従って、本研究で明らかになった加圧下におけるT_cの著しい上昇と軸長の縮小は従来PrBa₂Cu₃O_xの非

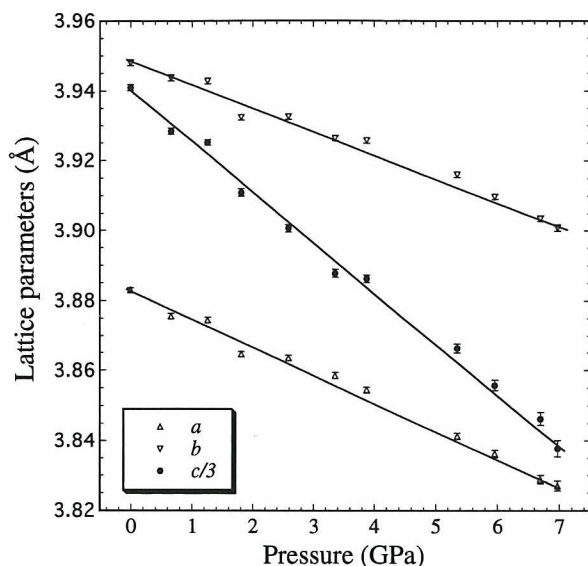


図2 PrBa₂Cu₃O_xの加圧下における軸長変化

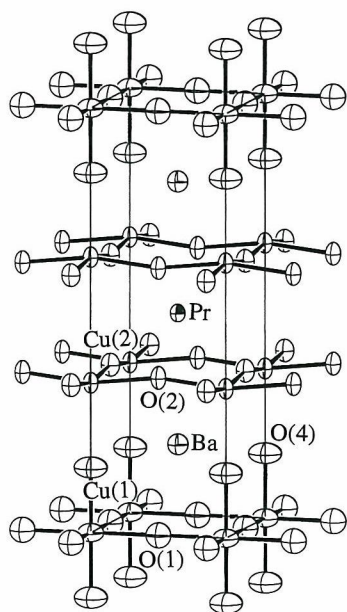


図3 PrBa₂Cu₃O_xの結晶構造

超伝導性を解釈する軌道混成説を否定するものです。

図3と表1に単結晶構造解析の結果を示します。図3は各原子の熱振動の様子を3次元的な楕円で表わしたものです。また、表1中のx、y、zは各原子の座標を、B_{eq}は温度因子を、Gは

占有率を表わしています。これらの解析から、超伝導を示すTSFZ試料と示さないフラックス試料の構造パラメータに微妙な違いのあることが明らかになりました。特にCu(1)の占有率と頂点酸素O(4)の熱振動に明らかな違いが見受けられます。Cu(1)サイトにおいて非超伝導フラックス結晶では最大30%まで欠損することに対し、超伝導TSFZ法試料では欠損がほぼな

いことが分かります。それと関連し、フラックス結晶では頂点酸素O(4)の平衡位置での熱振動が異常な大きさです。これらの現象はPr³⁺とBa²⁺のイオンサイズが近いことから、置換が起こりやすく、その結果、徐冷法で作製した従来のフラックス試料ではPr³⁺の置換によってBaサイト近傍の電荷バランスが崩れ、Cu(1)サイトに欠損が導入されたり、頂点酸素O(4)の位置が安定でなくなることが推測できます。一方、TSFZ法単結晶は高い温度から急冷して作製したため、PrとBaの置換が抑えられ、超伝導に繋がったことが考えられます。勿論、Cu(1)位置の欠損状態自身も超伝導特性の出現に深く関わっていることが否定できません。

表1 フラックス結晶とTSFZ結晶の構造パラメータの比較

(a) TSFZ crystal

atom	x	y	z	B _{eq}	G
Pr	0.5	0.5	0.5	0.483 (2)	
Ba	0.5	0.5	0.19052 (2)	0.818 (2)	
Cu(1)	0.0	0.0	0.0	1.070 (6)	0.976 (5)
Cu(2)	0.0	0.0	0.35195 (4)	0.542 (3)	
O(1)	0.0	0.5	0.0	1.2 (2)	0.16
O(2)	0.5	0.0	0.3704 (2)	0.69 (2)	
O(4)	0.0	0.0	0.1527 (3)	1.66 (3)	

(b) Flux crystal

atom	x	y	z	B _{eq}	G
Pr	0.5	0.5	0.5	0.495 (2)	
Ba	0.5	0.5	0.18890 (2)	0.950 (2)	
Cu(1)	0.0	0.0	0.0	1.263 (7)	0.79 (1)
Cu(2)	0.0	0.0	0.35165 (3)	0.570 (3)	
O(1)	0.0	0.5	0.0	1.0 (1)	0.2
O(2)	0.5	0.0	0.3699 (2)	0.75 (2)	
O(4)	0.0	0.0	0.1529 (3)	2.23 (4)	

以上のように、本研究は長年に渡り論争されてきたPrBa₂Cu₃O_xの非超伝導性の原因究明に有力な情報を提供しました。また、本研究で発見された巨大な圧力効果は酸化物超伝導体におけるキャリアー分布などについて再考察を行う必要があることを示唆し、高温超伝導体の発現機構究明にも寄与することが期待できます。

受賞 *Congratulations!*

第3回日本表面科学学会学会賞

日本表面学会

吉原一紘

「表面分析法の定量精度の向上に関する研究」が表面科学の進歩発展に、または本学会の発展に特に顕著な貢献をしたと認められ、上記の賞を受けた。

科学技術庁長官表彰

科学技術庁

木戸義勇

強磁場電子物性に関する研究において強磁場発生及び計測技術の開発と種々の半導体及び強磁性における新現象の発見に貢献したと認められ、業績表彰を受けた。

科学技術庁長官表彰

科学技術庁

岸本直樹

高エネルギーイオンを利用した非平衡材料の研究において耐照射損傷機構の解明極微構造の創製等に貢献したと認められ、業績表彰を受けた。

科学技術庁長官表彰

科学技術庁

海江田義也

燃焼合成法の開発と金属間化合物の製造に関する研究において合成の際の生成熱を利用できることを発見し世界唯一の製造工程を発明し工業化を実現することに貢献したと認められ、業績表彰を受けた。

科学技術庁長官表彰

科学技術庁

萩原益夫

チタン合金の機械的特性的向上に関する研究において新しいチタン粉末冶金技術の開発粒子の複合化組成・金属組織の最適化によりチタン系材料の高性能化に貢献したと認められ、業績表彰を受けた。

科学技術庁長官表彰

科学技術庁

飯嶋安男

超極細多芯超伝導線材加工技術の開発において母材と同程度の硬度及び加工硬化率を示す芯材を用いた新複合加工法を考案し超伝導利用技術の発展に貢献したと認められ、業績表彰を受けた。

功労賞

社団法人日本鑄造工学会

佐藤彰

永年にわたり学会の発展に尽力するとともに鑄造工業の発展に多大にわたる貢献したと認められ、上記の賞を受けた。

表紙説明

◇組織制御実験棟の完成

フロンティア構造材料研究センターは、「新世紀構造材料（超鉄鋼材料）研究」を遂行するために平成9年4月に発足し、「実用強度2倍、構造体寿命2倍、トータルコスト低減、環境負担度低減」の4つの目標の同時実現を目指すと言う大胆な挑戦課題に勇敢に取り組んでおります。

このたび完成した組織制御実験棟は、フロンティア研究の基本的コンセプトである、材料創製→構造化→解析評価によるスパイラルダイナミズムを活用した総合的基礎研究の中の材料創製研究に必要とされる研究設備を設置すべく建設されました。また、既存の実験棟には設置が困難な装置を収容すべく考えられています。溶解鑄造装置、塑性加工装置、加工熱処理装置、粉体加工装置、接合装置等を設置するための床荷重、電源、給排水施設等が確保されています。

概要

・総予算：2,749百万円 ・延面積：2,936 m² 2階建て ・建面積：2,153m²

■編集後記

1999年に入って早くも半年が過ぎ、未来社会と夢のように思っていた新しい世紀のすぐ近くに来ていることを実感できるようになってきました。新しい豊かな日本の将来のために科学技術の果たす役割はとて大きなものです。一見地味に見える材料研究も、いろいろな形で社会に貢献しています。本ニュースでは、最先端の研究内容をわかりやすくお伝えしていきます。

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所
〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL.(0298)59-2045 FAX.(0298)59-2049
ホームページ <http://www.nrim.go.jp>通巻 第487号 平成11年6月発行
編集兼発行人 細川洋治
印刷所 前田印刷 株式会社