

新素材開発の状況

電力技術研究所 原子力・材料G 材料T
エネルギー応用研究所 環境技術G 機能材料T

1 はじめに

広範な分野に大きな波及効果を及ぼす基盤技術として、我が国の材料分野は世界的に優勢な技術力を有しています。今号は、その材料分野における新素材開発の状況について特集致します。

特に最近脚光をあびているナノ（10億分の1）メートルのオーダーで原子・分子を操作・制御するテクノロジーは、全く新しい機能を発現させ、科学技術の新たな領域が切り開かれるとともに幅広い産業革新を先導するものです。現在言われているその応用技術を第1表に示します。

第1表 材料分野におけるナノテクノロジー応用技術例

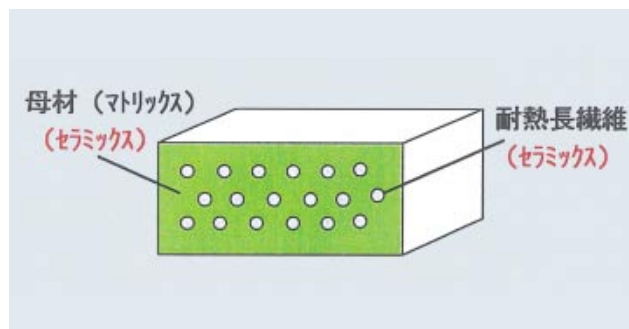
産業分野	応用技術例
医療	超分子、人工網膜
環境・農業・食品	人工光合成、水素生成、有害物質分解
情報・電子	DNA分子回路、1原子メモリ、超高速大容量通信
機械・エネルギー	カーボンナノチューブ、ナノ繊維、 dendrimer（巨大分子）、太陽光パネル
バイオインフォマティクス	ゲノム情報を活用するポストゲノム

それでは以下に当社開発技術として、超高温材料と、チタニアナノチューブの製造方法について紹介します。微細技術は最先端の技術ゆえ進行中のものが多いため、今回は特別に（財）ファインセラミックスセンターの協力投稿も掲載させていただきました。

2 超高温材料の開発（CMC）

(1) はじめに

一般に火力発電用ガスタービンでは、ガスタービン入口温度を高めることによって高効率化が可能となります。この高温化を実現するための一つの技術として超高温材料の開発が重要となっており、当社でも次世代の超高温材料として注目される複合セラミックス（Ceramics Matrix Composites：CMC）の開発に取り組んでいます。CMCとは、耐熱性に非常に優れるセラミックスの脆弱な特性を補うため、複数のセラミックスを組み合わせることで機能・特性を向上させた複合材料であり、繊維強化型とナノ構造制御による粒子分散型の二つに大別されます。第1図に当社が開発に取り組む繊維強化型CMCの模式図を示します。



第1図 繊維強化型CMC模式図

繊維強化型では、変形を加えると繊維と母材の間にすべりが生じたり、脆い母材（マトリックス）が割れても繊維がつなぎ役を担ったりして、単一セラミックスに比べて粘り強いという特徴があります。

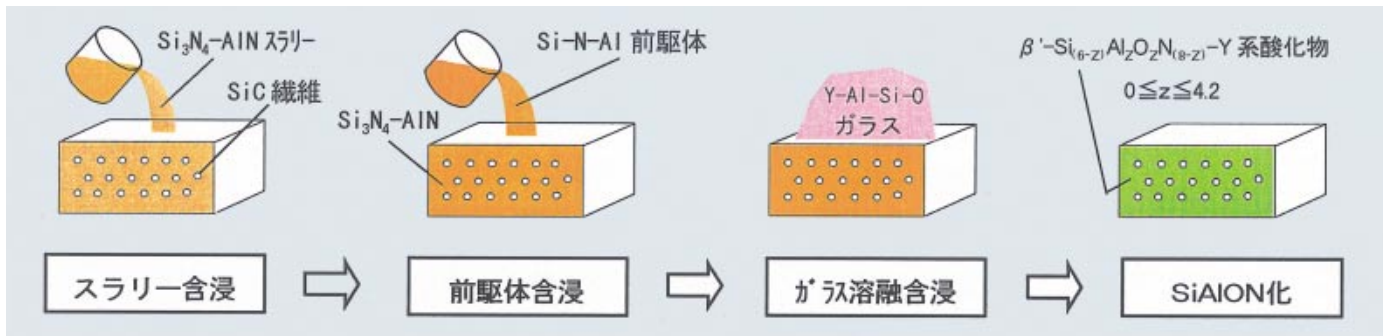
(2) 当社が取り組むCMC研究開発

CMCの材料開発に関する研究は数多く行われていますが、当社ではガスタービン高温部材等への適用を念頭に、（財）ファインセラミックスセンターと共同で、新しいCMC合成プロセスの研究開発に取り組んできました。以下にその内容について説明します。

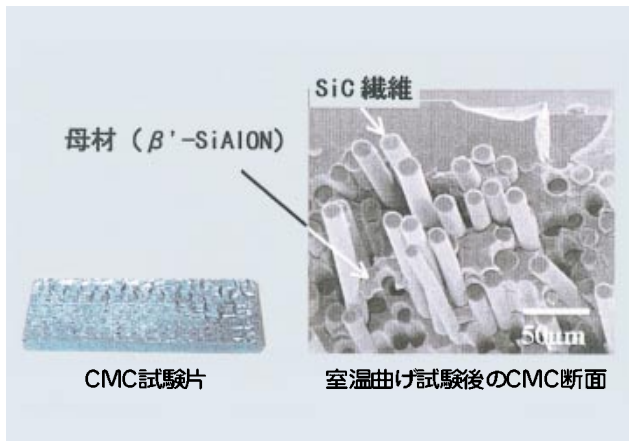
強化繊維としてBN（窒化ホウ素）コーティングされたSiC（炭化珪素）繊維（日本カーボン（株）製Hi-Nicalon）を用いて3次元織物を作製し、Si₃N₄（窒化珪素）-AlN（窒化アルミニウム）混合マトリックスを充填した後、Y-Al-Si-Oガラスを溶融含浸させることで、マトリックス中に耐熱性に優れる γ -SiAlON（サイアロン）を形成させる「反応溶融含浸法」という新たな合成プロセスを開発しました。このプロセスの概念図を第2図に示します。本プロセスは、従来プロセスである「スラリー法」、「高分子熱分解法」、「ガラス溶融含浸法」を組み合わせることで各プロセスの長所を活かし短所を補ったものです。本プロセスが従来のCMC合成プロセスに対して優れている点は以下の通りです。

- ・機械強度向上に寄与する緻密質マトリックスを簡単に形成することが可能
- ・最終製品形状に対応した製造プロセス
- ・製造プロセスに要する時間が短いため従来プロセスより低コスト化を実現

本プロセスにより製造されたCMC試験片および室温曲げ試験後の断面を第3図に、機械的特性値を第2表に示します。



第2図 CMC製造プロセス概念図(反応溶融含浸法)



第3図 SiC長繊維強化SiAlON基CMC

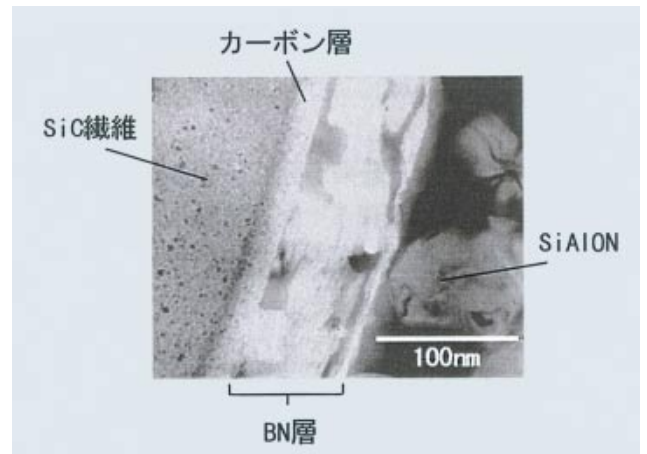
単一セラミックスに対し曲げ強度は低下しますが、破壊靱性値は数倍以上となり、単一セラミックスの弱点である脆さを大幅に改善しています。CMCの機械的特性値は、CMC中の繊維の充填率と配向性に強く依存するため、これらを最適化するだけでも、更に向上させることができます。

第2表 開発されたCMCの機械的特性

	CMC	単一セラミックス(参考)	
	開発材	SiC	Si ₃ N ₄
曲げ強度 (常温)	320MPa 程度	約500MPa	約1100MPa
曲げ強度 (1500)	200MPa (Ar雰囲気)	約400MPa	約600MPa (1200)
破壊靱性値 (常温)	15MPa・m ^{1/2} 以上	3~5 MPa・m ^{1/2}	4~6 MPa・m ^{1/2}

破壊靱性値...破壊に対する強さを示す値、この値が小さいほど脆い

このような特徴から本プロセスはガスタービン高温部材等の実用部材への適用が十分期待できるものです。更に、本プロセスで製造されたCMCには損傷検知機能が付与されています。これは、ガラス溶融含浸処理過程においてSiC繊維と母材(マトリックス)の界面に形成されるカーボン層(第4図参照)を導電路として活用し、その通電状態の変化をモニタリングすることによりCMCの損傷状況を検知するというものです。



第4図 CMCの繊維-マトリックス界面構造

(3) 今後の展開

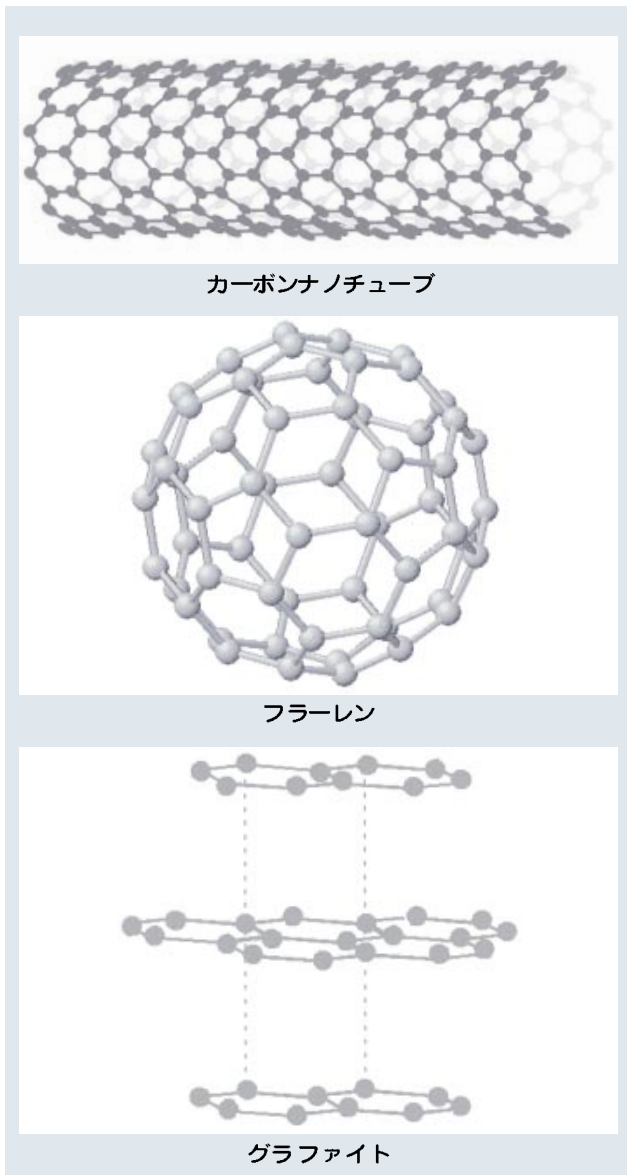
今回開発した合成プロセスについて更に最適化を図り、第2表に示した機械的特性値(特に高温での強度)を向上させる予定です。また、次世代ガスタービン用材料を考慮した場合、1500 以上の高温酸化雰囲気下で長期間使用できることが必要となります。しかし、現状のCMCは1500 以上での耐酸化性が課題となるため、今後、耐酸化性コーティングの開発等を検討していく予定です。

3 チタニアナノチューブ

(1) はじめに

10nm以下の微粒子は、新たな電気・光学・磁性・強度・耐熱性などの特性が期待され、ナノテクノロジーの中でも将来重要な材料になると考えられています。

また、近年、様々な機能特性を発現するために、微粒子以外にも、チューブ、多孔体などの形態についても研究が盛んに進められています。カーボンナノチューブは、同じカーボン素材のフラーレン、グラファイト(第5図)とは異なった電気特性・機械的特性などを有していることが報告されています。この様に、同一の素材であっても、特殊な形態を構築することで、従来にない新しい機能の発現が期待されています。

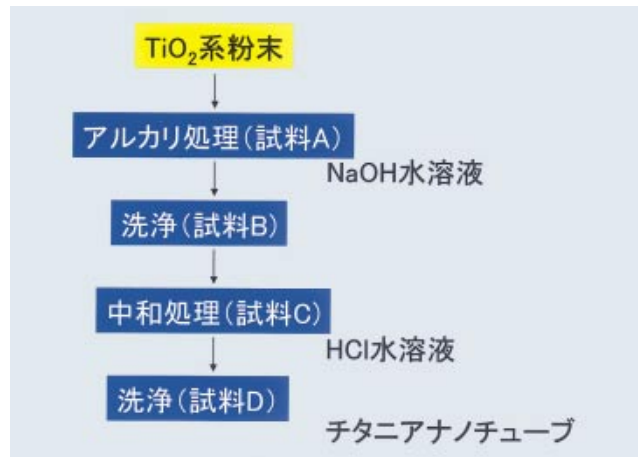


第5図 カーボンナノチューブ・フラーレン・グラファイト

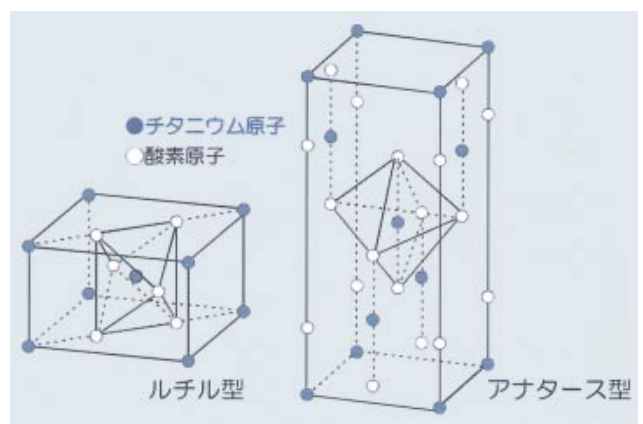
当社は、NOxの除去などのガス浄化や水処理、汚損防止などの環境浄化触媒として近年注目されている酸化チタン粉末（粒状）を化学処理することで、酸化チタン（TiO₂）のナノチューブを容易に作製できる方法を世界に先駆けて開発しています。その合成法について紹介します。

(2) チタニアナノチューブの合成

第6図にナノチューブの合成法を示しました。酸化チタン粉末をNaOH水溶液中に一定時間保持した後、酸化チタン粉末を分離・回収します。回収した酸化チタンを蒸留水でよく洗浄した後、残存するNaイオンを除去するためにHCl水溶液で中和処理を行い、更に蒸留水で洗浄します。この方法で、外径約8nm、内径約5nmの中空のTiO₂結晶（チタニアナノチューブ）が得られます。



第6図 チタニアナノチューブの合成法



第7図 酸化チタンの主な結晶形

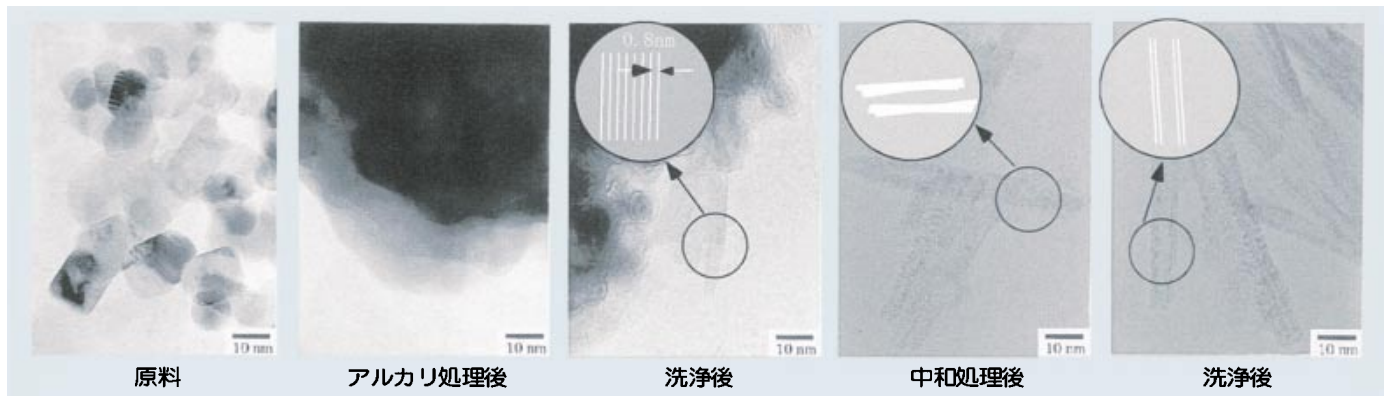
酸化チタンには、第7図に示すようなルチル型、アナターズ型の結晶形があります。白色顔料・塗料などの一般工業用途には、耐熱性に優れ、かつ安価なルチル型が用いられています。一方、光触媒には、酸化・還元力に優れたアナターズ型が用いられています。本合成法で、安価なルチル型から光触媒活性の高いアナターズ型のチタニアナノチューブを合成できます。

(3) チタニアナノチューブの形成過程

第8図に上記アルカリ処理・洗浄・中和処理・洗浄後の酸化チタンの透過型電子顕微鏡（TEM）写真を示しました。原料に用いた粒状酸化チタン（ルチル型）の20～30nmの結晶が、アルカリ処理直後の試料Aには100nm以上の大きな塊となっています。これを洗浄した試料Bには、層間が0.8nm程度の格子間隔が揃った結晶が析出しはじめています。中和処理を行った試料Cには、幅8nm程度の針状結晶の形成が確認されています。更に洗浄した試料Dでは、針状結晶の壁が明確になります。この針状結晶がチタニアナノチューブ（アナターズ型）です。

酸化チタン表面の結合状態を、第9図に示すレーザーラマン分光装置を用いて評価しました。第10図に

光触媒とは、「自分自身は反応の前で変化しませんが、光を吸収することで反応を促進する」ものを言います。光触媒の代表的なものとして酸化チタンがあります。



第8図 チタニアナノチューブの析出過程TEM写真

原料と、試料A、B、C、Dのレーザーラマンスペクトルを示しました。原料には、 250cm^{-1} 、 450cm^{-1} 、 620cm^{-1} のピークがあります。これらのピークは、ルチル型のTi-O-Tiに帰属するものです。試料A・Bには、 290cm^{-1} 、 $660\sim 760\text{cm}^{-1}$ にピークが存在しています。これらは、Ti-O-Naに帰属するピークです。試料Dでは、 160cm^{-1} のピークが明確になることがわかります。このピークは、アナタース型に帰属するピークです。この結果から、NaOH水溶液で化学的にTi-O-Tiの結合を切断し、HCl水溶液でTi-O-Tiの結合を再構築されることがわかりました。この再構築の際、従来の粒状とは異なった形状（チューブ）が得られます。TEM写真、レーザーラマンスペクトルの結果から、チタニアナノチューブ

の形成には、中和処理が重要な役割を果たしていることがわかります。

(4) 用途展開

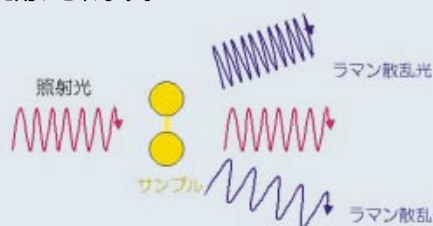
チタニアナノチューブは、原料酸化チタンと比べ、高い光触媒性能を有しています。また、各種イオン、金属を添加すると、吸着特性、化学的性質、電気特性など新たな機能も付加できることが見出されつつあります。例えば、カルシウム（Ca）を修飾させたチタニアナノチューブを生体内に埋入すると優れた骨形成能力を発揮させることも可能です。チタニアナノチューブの特異形状を生かし、様々な分野への新しい用途展開を計画しています。

[装置]

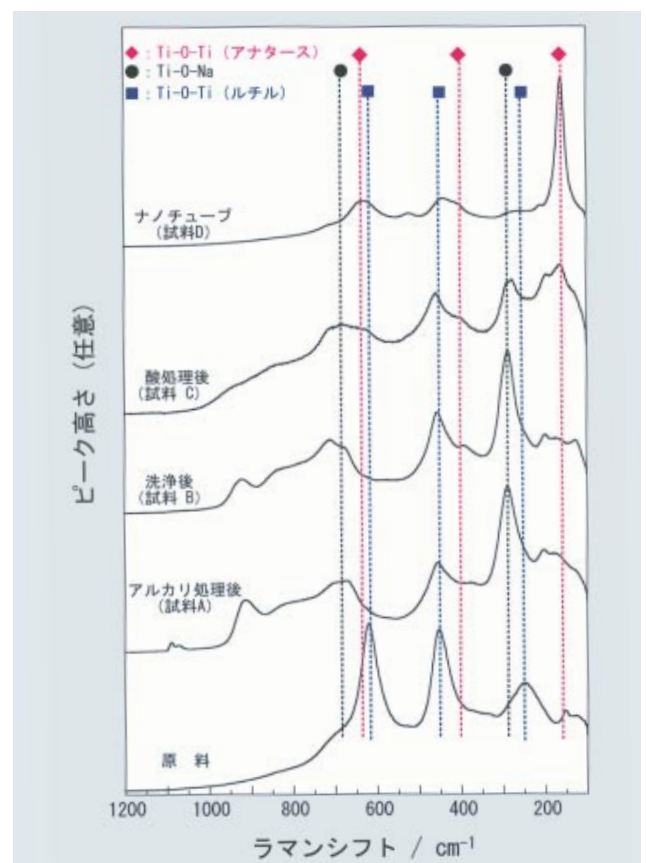


[原理]

試料にレーザー光を照射すると、照射光と振動数が少しずれた散乱光（ラマン散乱光）が観測されます。ラマン散乱光は、試料を構成する分子の振動や回転に基づき、ある決まった波数だけ照射光からずれて現れます。この波数値をラマンシフトといいます。ラマンシフトは、分子に特有であるため、物質の同定にも用いられます。



第9図 レーザーラマン分光装置と原理



第10図 レーザーラマンスペクトル

4 ナノテクノロジー時代の電子顕微鏡技術

財団法人 ファインセラミックスセンター 試験研究所
平山 司

(1) はじめに

1ナノメートル (nm)、材料やデバイスの中のこんなに小さな領域の構造や機能のコントロールが、人間の実生活に直接影響を与えることが一般的に認識される時代となりました。そして、今日ではこの技術こそが大量生産大量消費を基礎として成長した20世紀の産業技術から脱皮し、省エネルギーで環境に優しい21世紀の産業技術を構築するためのキーテクノロジーであるとされています。

電子顕微鏡は、こんな極微の世界を手取るように観察する手段です。我々は十年以上前から電子顕微鏡を用いて種々の材料をナノレベルで観察解析し、材料の開発に貢献してきました。今日のナノテクノロジーブームは我々にとって誠にありがたい追い風です。

しかしながら、時流によって予算を獲得し、単に依頼された材料を観察して撮影した写真を依頼者に返すだけでは研究とは言い難い。むしろ、現在の追い風は追い風として有り難く受けながらも、次に必要な技術を開発して新しい世界を切り拓くのが研究者の姿勢であると考えます。かかる見地からファインセラミックスセンターでは数年前から新しい電子顕微鏡技術の開発とその応用にかなりの力を注いできました。その内容を一言で言えば「既成の電子顕微鏡を購入し、電子線照射で試料を壊しながら室温において電子レンズの性能に制限された情報を得るという極めて常識的な電子顕微鏡技術からの脱出」です。ここでは最近数年間に具体的に行ったものの中から、下記の3項目の研究について紹介します。

- (a) 低電子線照射によるゼオライトの観察・解析
- (b) 炭化珪素 (SiC) の高温その場観察と高配向カーボンナノチューブ膜の創製
- (c) 電子線ホログラフィによる電界効果トランジスタ断面電位分布の解析

(2) 低電子線照射によるゼオライトの観察・解析

ゼオライトは触媒や吸着材などへの応用が期待されている材料であり、その特性とチャンネル状に配列した1nm以下の細孔構造との間には深い関係があります。このため、その構造と特性との関係を解明することは優れたゼオライトを作製するための必要不可欠な研究です。しかし、透過電子顕微鏡による高分解能観察では、高速に加速された電子線が

10A/cm²以上の電流密度で試料に照射されるため、激しい損傷を受け、材料本来の微細構造を観察することは困難です。そこで、可能な限り少ない電子線照射量 (Low-dose) で観察し、画像処理等で必要な画像情報を得る手法を開発しました。第11図には、ゼオライトの一種であるMFIの結晶構造モデルとこの手法で得た高分解能写真を示します¹⁾。



第11図 低電子線照射法により撮影したゼオライト (MFI) の高分解能像

直径約0.55nmの10員環が大きな白い点として、さらにその周辺に位置する6員環や5員環が小さな白い点として観察されています。このようなゼオライトの高分解能観察技術は世界でもわずかに数カ所の研究機関しかもっておらず、JFCCにおける解析は今後のゼオライト研究に対し大きな貢献をすることができると考えています。

(3) 炭化珪素 (SiC) の高温その場観察と高配向カーボンナノチューブ膜の創製

多くのセラミックス材料は高温での優れた特性のために注目されています。我々は透過電子顕微鏡内にレーザー光を導入して電子顕微鏡内で試料を約2000まで加熱する技術を独自に開発し、いくつかのセラミックス材料の高温挙動を研究してきました。その結果の一つとして、炭化珪素 (SiC) を真空中で加熱すると、表面に高い配向性を持ったカーボンナノチューブ膜が形成されることを発見しました²⁾。第12図にはこ

の方法で作製したカーボンナノチューブ膜の断面写真を示します。



第12図 SiCを真空中で高温に加熱することによって形成した高配向カーボンナノチューブ

SiC基板表面に垂直に配向した高密度のナノチューブが形成されています。密度を計算すると、SiCの表面1mm²あたり300億本のナノチューブが形成されています。

カーボンナノチューブの直径は数ナノメートルであるため、適当な電場を印可すると加熱しなくてもトンネル効果と呼ばれる量子現象によって電子が放出されます。このことを利用して、我々は株式会社ノリタケカンパニーリミテド及び伊勢電子工業株式会社と共同でこのカーボンナノチューブ膜を電界放出発光デバイスに応用する研究開発を進めています。第13図に最近試作した真空管を示します。

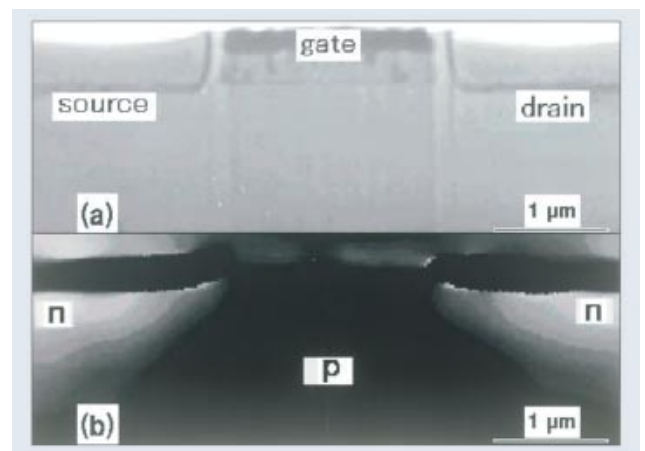


第13図 高配向カーボンナノチューブを用いた発光デバイス

電界放出電子を真空管の内側に塗った蛍光塗料にあてることにより、省電力で輝度の高い発光デバイスを作製することに成功しました。このように、新しい電子顕微鏡技術（電子顕微鏡内高温その場観察技術）で発見された現象が新材料の創製となり、実社会で役立つ製品開発につながる可能性が出てきました。電子顕微鏡は観察するだけの道具ではないのです。

(4) 電子線ホログラフィによる電界効果トランジスタ断面電位分布の解析

電場や磁場は物体ではないため、通常の透過電子顕微鏡では観察することは出来ません。しかし、電子が持つ波としての性質をうまく利用すると、観察・解析することができます。電子線ホログラフィーはその代表的な手法です。まず、特殊な透過電子顕微鏡を用いて試料の電子線干渉パターンを撮影し、その干渉パターンを画像解析すると電場・磁場を直視することができます。第14図にはナノテクノロジーで活躍する典型的な電界効果トランジスタの断面を示します³⁾。



第14図 電界効果トランジスタの断面

(a) 通常の電子顕微鏡像

(b) 電子線ホログラフィーで得られた電位分布像

第14図(a) は通常の電子顕微鏡像であり、第14図(b) は電子線ホログラフィーで得られた位相分布像と呼ばれる電位分布像です。シリコンウエハの中に注入された極めて微量の不純物によって形成された電位分布が白黒の濃淡として明瞭に描かれています。今後このような解析を新しい材料やデバイスの開発・故障解析・品質保証等に役立てて行きたいと考えています。

(5) おわりに

財団法人ファインセラミックスセンターにおいて電子顕微鏡を用いて行っている研究の一部を紹介しました。ナノテクノロジー時代に入った今、電子顕微鏡を高価な虫眼鏡として使うだけでなく、新しい機能解析の手段として、また新材料創製の手段として使って行きたいというのが我々の願いです。

参考文献

- 1) 佐々木優吉、触媒、43 (2001) 292.
- 2) M. Kusunoki et al., Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 2620.
- 3) Z. Wang et al., Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 246.