



夢はバラ色

ナノ材料の開発

大中逸雄*

1. まえがき

今世紀に入ってから科学・技術の進歩は著しい。材料の分野においても多くの優れた材料が発見、開発、改良され、経済的に生産されるようになり、我国の高品質、高機能製品に大きく寄与している。

しかし、最近の円高、貿易摩擦、NIESの追い上げ等の国際環境の変化、あるいは将来必ずや問題となるであろうエネルギー、食料、環境問題等に対処するため一段と優れた材料の開発が望まれている。

一方、材料科学の進歩は材料を原子、分子のレベルで制御することにより、従来の材料に比較し、格段に優れた材料を開発できる可能性を示しつつある。そこで、私達は“ナノ材料創製・解析装置”を大阪大学に設置して格段に優れた材料の創製・開発に役立てたいと計画している。ここではその計画の一部を紹介する。

2. ナノ材料とは何か

ナノ材料という用語はまだ学会等で公認された専門用語ではなく、私達は“数百ナノメートル程度以下（サブミクロン）の寸法の材料あるいは結晶粒の集合体”と定義している。すなわち、1ナノメートル（nm）は 10^{-9} mで金属原子の半径は0.1nmのオーダーであるから、金属材料の場合には数千個以下の原子から構成される超微小材料、あるいは数千個以下の原子から構成される結晶粒の集合体である超微細組織材料ということになる。

さらに、このナノ材料は極限の高純度化と原子あるいは分子の配列を制御して得られたもの

が主となるであろう。

3. なぜナノ材料なのか

ナノ材料は以下の例に示すような画期的な特性を示すことが予想される。

まず、機械的性質に関しては、結晶粒の寸法が通常サブミクロンになると変形の影響領域内に含まれる結晶粒が増大し、均一変形し易くなり、また転位の移動を妨げる粒界や微小粒子が多数存在すると室温強度および延性は著しく増大する。例えば、Al-Fe合金は従来Fe量が2、3%以上になると脆くて使い物にならない。しかし、図1のような超微細組織とすることにより、引っ張り強度700MPa、伸び4%で極めて優れた耐食性を持つというアルミニウム合金としては非常に優れた材料に変身する。このためTi合金などにかわる宇宙・航空機材料として期待されている。

さらに、微細な組織のアモルファス合金になると、結晶質の場合には脆くてまったく使用できないものが4GPa以上の高強度材料に変身する（例えば、Co-Ta-Si-B合金）。

また、結晶粒を微細にしていくと、伸びが著しく大きくなる超塑性現象が生じるものがある。



図1 気相成長法で得られたAl-Fe合金の微細組織

*大中逸雄 (Itsuo OHNAKA), 大阪大学工学部, 材料開発工学科, 教授, 工学博士, 材料工学

この現象を利用して難加工材料であるTi合金や超合金、セラミックスの加工に関する研究が行なわれている。これらの超塑性材料の欠点は変形速度（加工速度）を大きくできないことであるが、結晶粒をさらに微細にすることにより、加工速度を上げることができるとも期待される。

さらに、超微細結晶粒は高密度の界面を内在しているため内部摩擦が大きいものがあり、優れた防振材料としても期待される。

熱膨張率などの物性が異なる材料を厚み方向に配置して徐々に物性を変化させる傾斜機能材料もスペース・プレーン（大気圏外を超音速で飛行する飛行機）などで必要となる超耐熱材料などに期待されている。この場合、耐熱性を要求される外面側に高融点で耐酸化性のある金属間化合物（例えば融点 2000°C の MoSi_2 など）を内面側には機械的性質の優れた超合金などを配置した複合材料が期待されている。しかし、通常の複合化では熱膨張率の違いによる亀裂の発生や相互拡散による変質などにより耐久性が悪い。上記のようなマイクロな物質制御により著しい耐久性の向上が期待される。

化学的性質に関しても、原子配列の制御と超高純度化により、極めて耐蝕性の良い材料が得られる。例えば、鉄は錆びやすいといわれているが、超高純度とすることにより、飛躍的に大気中での耐蝕性を増すことができる。

あるいは、直径が数nm程度以下の金属超微粒子は触媒活性や選択性が劇的に向上することが報告されている（例えば、Ni超微粒子はベンゼン水素化反応を飛躍的に向上させる）。これは金属表面の原子数や結合状態が異なってくるためであろう。

磁氣的、電氣的性質に関しても極めて多くの優れた特性が期待される。

例えば、量子井戸、量子細線、量子箱といった、電子や正孔の運動を2次元（平面内）、1次元（線上）あるいは0次元（微小領域内）に制限して新しい電子材料（電子の干渉およびトンネル効果による超高速トランジスターや各種センサーへの応用が期待される）を得ようとする、いわゆる低次元閉じ込め構造に関する研究が活発に行なわれている。これらの場合も電子

のドブロイ波長程度（1～数10nm）の寸法の加工、組織制御の問題である。

特に興味深いのは図2に示すようなスーパーアトムの実現である。これは渡辺により提案されたもので直径がドブロイ波長程度以下のN型半導体の超微粒子（コアと呼ばれる）をコアより電子親和力の大きい別の半導体（母体）の中に埋め込んだものである。この場合、コアの自由電子は周囲の母体に移るが、クーロン引力によりコアに引戻され、コアの外周に軌道を描いて回ることになる。この状態は原子とそっくりであり、原子に比べ直径が2桁ほど大きい巨大な原子すなわちスーパーアトムと呼ばれている。このスーパーアトムはナノ材料の一種であり、コアに与えるドナー数により任意の人工原子を作ることができる。このようなスーパーアトムから構成された材料がいかなる性質を持つのか極めて興味深いはまだ実現されていない。

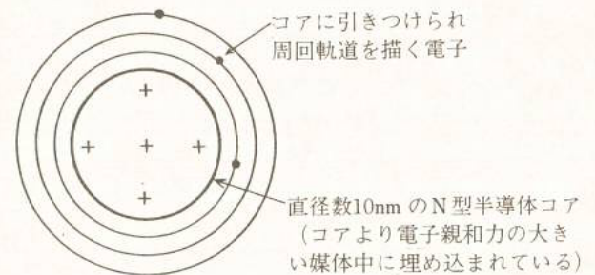


図2 渡辺らによるスーパーアトムの概念図

この他、異原子の近接効果を利用したものとして、遷移金属と稀土類元素を数百nm以下の間隔で配列した多層膜による高保磁力の磁性膜、遷移金属シリサイド複合多層膜による高性能ジョセフソン素子、IIb-VIb族化合物薄膜による短波長発光ダイオードや遠赤外受光デバイスなどが期待される。

また、格子欠陥（双晶）を制御した高電流密度酸化超伝導薄膜、高保磁力金属超微粒子、高性能半導体素子や光学素子としての大面積、均質化人工ダイヤモンド薄膜なども期待される。特に、後者のダイヤモンド薄膜は従来の高圧力、高温における反応を利用せず、常温、低圧下で得ようとするもので、高温用集積回路、短波長発光デバイス、温度センサーなど種々のデバイ

スへの応用が期待されている。

このようにナノ材料には種々の有用な性質が期待されるが、その製造方法、構造、性質には未知の点が多く、今後の研究により、一層のあるいは予想以上の画期的な性質を見出し得る可能性を秘めている。

3. ナノ材料をいかにして実現するか

以上のようなナノ材料を経済的に実現するにはバルク材に対しては、種々の超急冷法、熱処理法、化学反応、メカノケミカル法などが利用できよう。しかし、電子材料などでは原子や分子の配列のより厳密な制御が必要なため、これらの方法では困難であり、スパッタリング、光反応CVD、あるいはMBE法(Molecular Beam Epitaxial Growth法)のような、原子やイオンなどの粒子や単原子層での化学反応を利用する方法が検討されている。しかし、これらは必ずしもまだ完成した技術とはなっておらず、そのプロセスの詳細や材料形成のメカニズムも明らかになっていない。

また微細加工には電子ビームやイオンビーム、高エネルギーX線などが利用され、また研究さ

れている。

いずれにしても、理想的には原子や分子を一個一個ピンセットでつまんで自由に配置できるような手法の確立が望まれる。

4. ナノ材料創製・解析装置とそのねらい

私達が設置を計画している“ナノ材料創製・解析装置”は前述のようなナノ材料の創設に寄与できる基礎的な研究を行なうための設備である。

本装置は図3に示すように、(1)ナノ材料予備処理装置、(2)ナノ粒子生成・変換・制御装置、(3)イオンビーム源、(4)ナノ材料固化・評価装置、(5)走査型透過電子顕微鏡、から構成されている。

ナノ材料の製造方法としては、上述のように種々の方法が考えられるが、ここではできる限り理想的な材料を創製し、その製造過程および材料の構造、物性を明らかにするため、ナノ粒子の堆積と固化によりナノ材料を創製する方式を採用している。ここで、“ナノ粒子”とは、原子、分子あるいはこれらのイオン、ラジカル、クラスター、超微粒子など数100nm以下の粒子のことである。

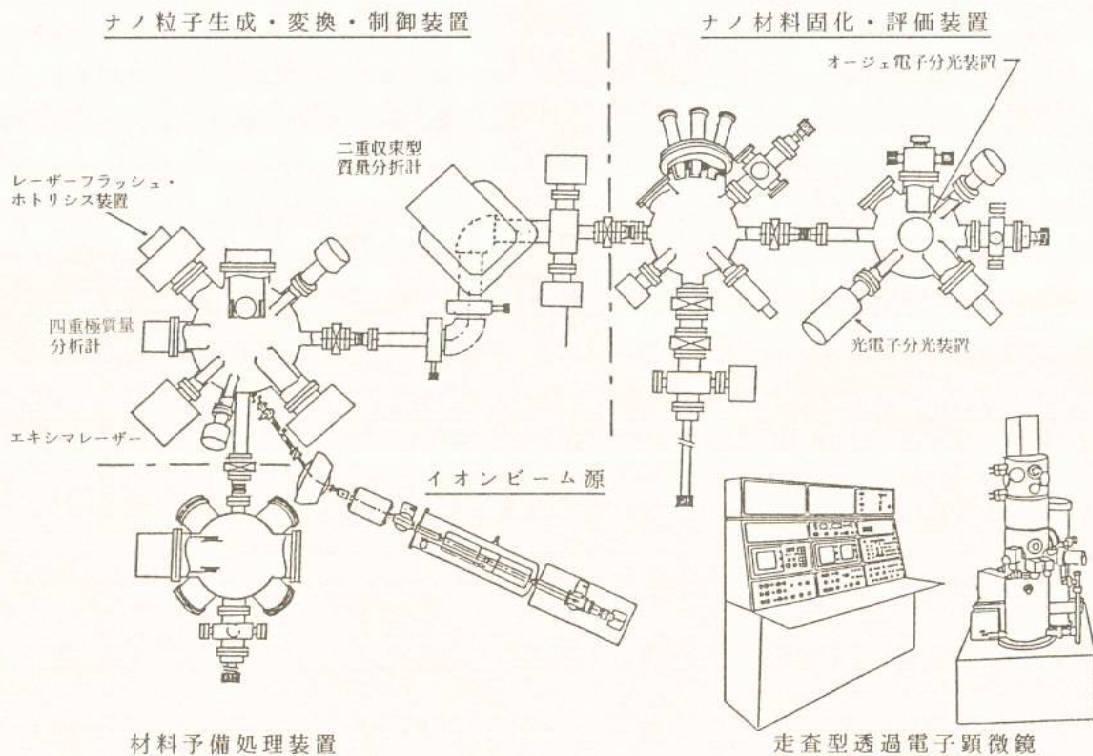


図3 ナノ材料創製・解析装置

のことである。

ナノ材料予備処理装置は超高純度のナノ粒子を得るため、原材料を予備的に処理する装置でゾーンメルティング装置や雰囲気加工装置などを含んでいる。

ナノ粒子生成・変換・制御装置では組成、電荷、寸法などを制御したナノ粒子を生成し、その過程を明らかにできる。すなわち、ここでは種々のイオン源、超微小液滴源あるいは蒸気源で生成したナノ粒子（エキシマレーザ、電子ビーム、マイクロ波などを作用させ粒子特性を変換することも検討する）を二重収束型質量分析計に導入し、特定の質量数の粒子だけを選択する。また、このナノ粒子の生成・変換過程をレーザフラッシュ・ホトリシス装置や四重極質量分析計などで観察、計測してその変換、制御方法を明らかにできる。

イオンビーム源は上記のナノ粒子源の一つとして使用するものであるが、各種イオンを1MeVという高いエネルギーまで加速できるものである。

このようにして得られたナノ粒子は、ナノ材料固化・評価装置内の基板上に導かれ堆積、固化される。ここでも種々の堆積、固化方法が検討され、その過程が局所オージェおよび光電子分光装置などで観察され、制御される。

得られたナノ材料は大気に触れる事無く、そのまま走査型透過電子顕微鏡に導かれ、原子レベルでの観察、解析が行なわれる。この電子顕微鏡は我国にはまだほとんど設置されていない高性能電子顕微鏡であり、超高真空下で極微小領域（ $\phi 0.5 \sim 1 \text{ nm}$ ）からの収束電子線回折像、

X線分析、電子エネルギー損失などが得られ、ナノ材料の原子レベルでの結晶構造解析、元素分析、電子状態解析が同時にできる。

このように、本装置は極限の高純度化、原子の配列制御、原子寸法に近い極小寸法化、極微細組織化の各々あるいはこれらの組み合わせにより画期的な新材料の創製に役立てようとするものであるが、特に狙っているのは次の点である。(1)種々のナノ粒子生成機構の解明と優れたナノ粒子生成、変換方法の開発、(2)質量分析を利用した超高純度材料の製作とその物性の評価、(3)ナノ粒子を利用した原子配列制御方法の確立、(4)ナノ粒子の生成、堆積、固化方法と得られたナノ材料の組織の關係の解明、(5)大学内あるいは外部の種々の分野における研究者との共同研究の推進によるナノ材料の物性評価とダイヤモンド薄膜や傾斜機能材料、新触媒など前述のような種々の新材料の開発。

5. あとがき

ナノ材料のいくつかは既に実用化されているが、未開拓の分野である。しかし、この宝の山に登るには従来の装備では遅れをとってしまう。この山に適した装備が必要である。残念ながらこの装備は非常に高価であり、従来の研究費では購入できない。また多くの学際的協力が必要である。幸いにも大阪大学全体としての協力が得られ、本装置は昭和63年度の概算要求として提出され現在（7月）進行中である。皆様のご協力を得て、是非ともこの価値ある夢を実現させたいと願っている。