

Institute of Innovative Research,
Tokyo Institute of Technology

Laboratory for Materials & Structures

News Letter

No.6 October 2018

CONTENTS

フロンティア研・ナウ：	
I'm a material scientist	2
研究の展望：	
金を用いた生体用形状記憶合金の開発	3
フロンティア材料研究所 学術賞：	
低ダメージ大面積プロセス対応プラズマ生成・制御技術の開発	4
層状複水酸化物の自己組織化による固体塩基触媒のナノ構造制御	4
室温マルチフェロイック薄膜の強磁性ドメインと強誘電ドメインの観察	5
研究の周辺：	
超水素高感度昇温脱離分析装置（HHS-TDS）の開発	6
高強度材料を用いた鉄筋コンクリート構造と設計法の開発	6
受賞、ワークショップ・研究会、人事異動	7

共同利用・共同研究拠点
先端無機材料共同研究拠点

フロンティア材料研究所
東京工業大学 科学技術創成研究院

I'm a material scientist

教授 細野 秀雄

「専門は何ですか」と訊かれることが多くなった。いろいろなテーマをやっているためであろう。ここでは、ここに至るまでの研究の軌跡を簡単に紹介する。

応用化学系学科を卒業し、酸化ガラスの電子スピン共鳴の研究で学位を取得したので、若いころは「無機物理化学」と答えることが多かった。1982年に助手として採用して頂いたのは名工大無機材料工学科（当時）の阿部良弘先生。ガラスとガラスを結晶化して得られるセラミックスで新しい機能の発現を目指していた。そこで研究をしているうちに、当初は違和感があった「材料」の研究に慣れてしまった。1988-9年に米国のVanderbilt大学のBob Weeks先生（SiO₂の最も基本的な点欠陥E'中心の発見者）のところでシリカガラスへのイオン注入の研究に携わり帰国すると、紫外レーザーを光源とする半導体のリソグラフィーの可能性が産業界で具体的に検討しようという時期で、その光学材料として最有力の高純度シリカガラスのレーザー損傷の研究が舞い込んだ。イオン注入もシリカの点欠陥の研究も、主に応用物理や物性物理の領域であったため、自然とこの分野の基礎知識が身についた（と思う）。1993年に現在の所属に移り、川副博司先生と透明酸化半導体の研究を開始した。そして、これらの研究がJSTの関係者の目にとまり、1999年からERATO「透明電子活性PJ」を主宰することになった。このPJでは透明酸化半導体とフォトニクス材料としての研究に注力した。大型有機ELテレビなど先端ディスプレイの駆動に採用されたIGZO-TFTやC12A7エレクトライドはその成果の一部である。このPJはさらに5年間の継続が認められ、その中で鉄系高温超伝導体が発見された。1986年の銅酸化物高温超伝導体の発見以来の大鉱脈であることが短時間で判明し、必然的に物性物理のど真ん中で世界の凄まじい勢いに巻き込まれた。その結果、本や論文を読んでいただけでは、とても追いつかない知識や考え方が、私個人のみならず研究室のメンバーにも少しは身についたようだ。2013年からはJSTの新プログラムACCELの第一号課題に選ばれ、FIRSTプログラムで芽を出していたエレクトライドを使った温かな条件下でのアンモニア合成とそのOLEDへの展開に集中した。学生時代から自分のオリジナル物質を使って試みたかった温かな条件下のアンモニア合成や有機合成反応への展開がやっと実現している。運よく食品メーカーと政府系ファンドなどがスポンサーとなり、開発した触媒を実用化するためのベンチャー企業「つばめBHB」が設立され、活動を行っている。

このように結果として、セラミックス、固体物理、固体化学、応用物理、触媒など様々な領域にかかわる研究をしてきたことになる。その時点で自分が面白いと感じ、且つ、未開の要素が多く、明確なオリジナリティーが取れそうだと判断した結果だ。こうして眺めると「私の専門は材料科学です」と答えるのが一番しっくりくる。数多ある物質のうち、人間社会に直接に役立つものが「材料」である。産業化（会社が儲かる）ばかりが強調されるが、もっと広く社会的困難の解決に繋げるのが材料研究の本来の目的はず。日暮れて道遠し、の感もあるが、何とか本筋の目的に明確な足跡を残すべく精進したいものだ。

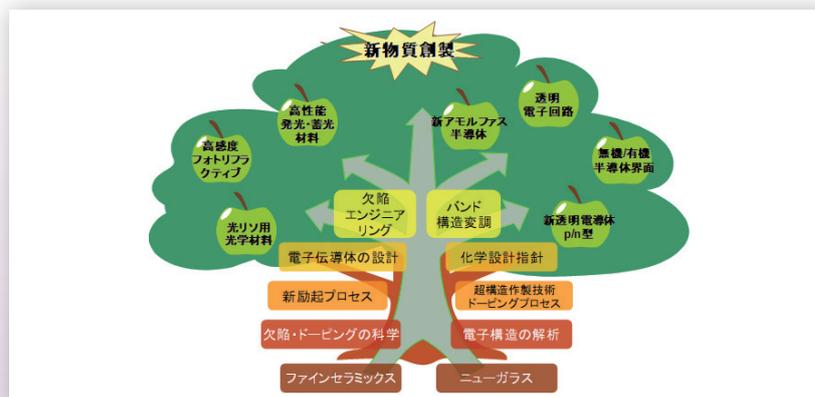


図1 ERATO透明電子活性プロジェクトの開始プロジェクトの開始時の構想図（1999）

金を用いた生体用形状記憶合金の開発

教授 細田 秀樹

近年、形状記憶・超弾性合金の医療用機器への利用が増えている。従来は歯科矯正ワイヤが主であったが、最近ではステントやコイルなどの血管治療機器として年々増加している。この材料としてチタンニッケル Ti-Ni 合金が用いられているが、構成元素ニッケルの溶出による生体アレルギーの懸念から、ニッケルなどの生体アレルギー性元素を含まない体に優しい医用形状記憶合金が望まれている。我々はこの問題に対し世界で初めて生体アレルギーをほとんど示さない元素のみで形状記憶合金を作ること提唱し、これまでに主にベータチタン合金を基にした材料を開発してきた。一方、体内医療機器では、高い生体適合性に加え、医師が機器を留置するためのレントゲン造影性も必要となる。また、予後の検診などで磁気共鳴画像診断である MRI が用いられるが、現状は発熱やアーチファクト（偽像）の問題から、金属機器を体内に入れている場合は MRI に掛けられないか、あるいは掛けても治療機器を埋め込んだ場所の画像が正しく得られないという問題がある。

このため我々は、形状記憶・超弾性効果に加え、さらに非アレルギー性、高レントゲン造影性、MRI 造影性を兼ね備える材料の開発を行っている。特に、医療用では超弾性（変形後に加熱をせずに除荷のみで形状が回復する効果）が利用されるため、超弾性の発現を重要視している。このような材料として、構成金属が 18K 金（金-銅合金）に近く、それにアルミニウムを含む AuCuAl 系形状記憶合金の研究を行っている。この合金は、マルテンサイト組織がきらきらと光り綺麗で、元々は宝飾用に開発されたものである。このため、マルテンサイト変態や結晶構造、状態図について比較的研究があるものの、形状記憶効果や機械的性質についてはあまり研究がない。また、超弾性の発現も報告がなかったため、それらを目指した。

図 1 に本合金の組織の温度変化を示す。室温から冷却し光学顕微鏡で撮影したものである。冷却によりマルテンサイト組織が現れ、この組織変化は可逆であり、また、組成制御により超弾性も表れることを明らかにした。しかし、このような合金の多くは室温で引張試験を行うと弾性限で容易に破壊してしまうため、延性化が必要になる。この破壊は粒界破壊であり、粒界の強化が必要になる。このため、種々の第 4 元素を添加して機械試験を行った。その結果を図 2 に示す。ほとんどの元素では機械的性質が改善されないが、鉄 (Fe) 添加のみが有効であること、また、その延性化機構について調べ、粒界面形状の影響であることなどを明らかにしている。現状は医療機器の微小化を踏まえ、微小材料試験や単結晶の研究を行っており、本合金が十分実用化可能な材料と判断している。今後の研究と応用にご期待いただきたい。

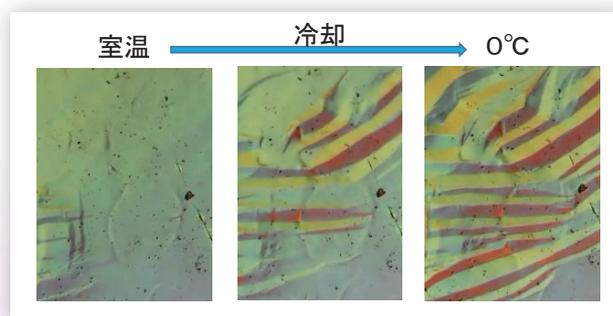


図 1 AuCuAl 合金の冷却による組織変化

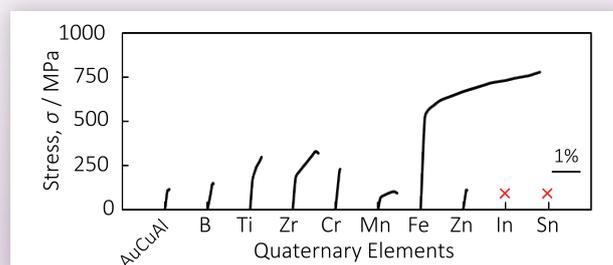


図 2 AuCuAl 合金の機械的性質に及ぼす第 4 元素添加の影響

研究業績部門：

低ダメージ大面積プロセス 対応プラズマ生成・制御技術の開発

大阪大学 接合科学研究所 教授 節原 裕一

フラットパネルディスプレイをはじめとする大面積プロセスが求められるデバイス製造分野では、基板サイズの大型化に伴って、高周波電力の波長に対して処理基板サイズが無視できなくなり、均一なプラズマを得ることが極めて困難になる。また、処理速度の高速化に向けて高周波投入電力を増加すると、電極に発生する電圧が増大し、基板や薄膜へのイオン衝撃に伴うプロセス損傷が避けられず、膜質の低下を生じる問題があった。これら

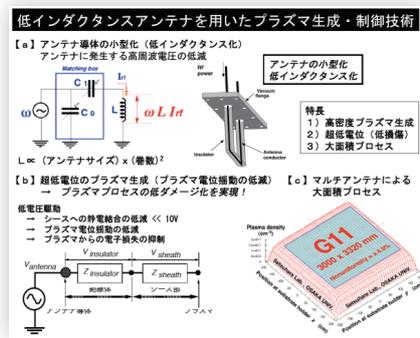


図1 低インダクタンスアンテナを用いたプラズマ生成・制御技術

の問題点を解決するため、本研究では高周波誘導結合型プラズマを駆動する誘導結合アンテナの小型化・低インダクタンス化（図1）と共に、複数のアンテナを独立に駆動して分布制御を行うマルチアンテナ方式による新しい概念を世界に先駆けて提案し、（1）「プラズマ源の高密度化」と（2）「高品質のプロセスに求められるプラズマの低電位化（低ダメージ）」の同時達成に加えて、（3）「メートル級の超大面積でのプラズマ均一性制御」を実証した。さらに、上記の独自プラズマ技術を応用して、プラズマCVDプロセスに加えて、スパッタリング放電に重畳することにより新しいプラズマ支援スパッタ製膜装置ならびにプロセスを開発すると共に、大阪大学発のベンチャー企業（株式会社イー・エム・ディー）を通じて、国内外における実用化展開を図っている。

研究奨励部門：

層状複水酸化物の自己組織化による 固体塩基触媒のナノ構造制御

横浜国立大学 大学院工学研究院 准教授 黒田 義之

Mg や Al を含む複酸化物は、高い塩基性を示すため固体塩基触媒として有望である。これらの複酸化物は層状複水酸化物 (layered double hydroxides, LDHs) を原料として合成されるが、LDHの形態制御の難しさからメソポーラス構造の制御が困難であった。本研究では、三脚型配位子とLDH層表面との特異な相互作用を利用してLDHナノ粒子を合成し、これを界面活性剤ミセルと複合化することで高比表面積なメソポーラス固体塩基触媒の合成に成功した（図1）。メソポーラス複酸化物は従来に無い極めて高い表面積（400m²/g）を示し、Knövenagel反応に対して高い活性を示した。

三脚型配位子はLDHの表面水酸基と構造が良く一致した3つのアルコール部位を有し、LDHと安定な結合を形成することができ、これが本手法における新しい合成法の鍵となる（図2）。三脚型配位子を用いることで、LDHや関連する層状水酸化物の構造・機能を原子レベルで制御することができるため、新たな無機合成法の開拓、機能性ハイブリッドナノシートの合成等にも展開することができる。

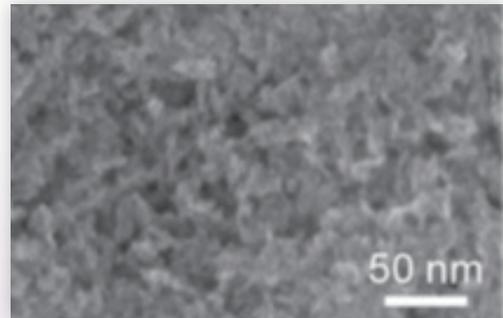


図1 メソポーラス複酸化物のSEM像

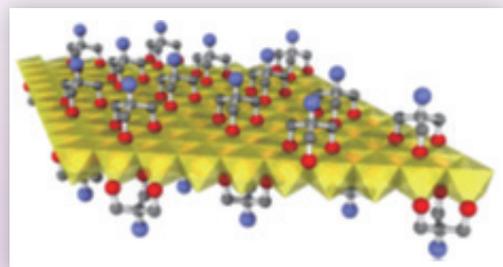


図2 三脚型配位子による表面修飾の構造モデル

室温マルチフェロイック薄膜の強磁性ドメインと強誘電ドメインの観察

九州大学 大学院総合理工学研究院 准教授 北條 元

ビスマスフェライト (BiFeO_3) は室温で強誘電性と、サイクロイド変調の重畳した反強磁性が共存した代表的なマルチフェロイック物質である。バルク体についての研究により、Fe を一部 Co で置換した $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ において、昇温によりスピン構造変化が起こり、弱強磁性が発現することが明らかとなった。また、室温で弱強磁性と強誘電性が共存した $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 薄膜の作製にも成功している。本研究では、このような $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 薄膜について、プローブ顕微鏡の一種である磁気力応答顕微鏡 (MFM) および圧電応答顕微鏡 (PFM) を用いて、強磁性ドメインおよび強誘電ドメインの観察を試みた。結果、両ドメインは類似した形状をしていることがわかり、両秩序には相関が存在することが明らかとなった (図)。さらに、PFM を用いて電気分極の向きを反転させたのちに再度 MFM を用いて強磁性ドメインを観察したところ、磁気ドメインの面外成分が反転することも確認できている。このことは、室温で電場による磁化制御が可能であることを示している。電場により制御可能な省電力磁気メモリの実現につながる成果として期待される。

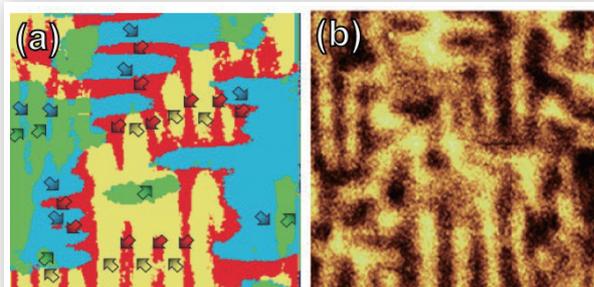


図1 GdScO₃ 基板上の BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ 薄膜の (a) PFM 像および (b) MFM 像。PFM 像中の矢印は、電気分極の面内成分を示す。



研究業績部門：節原氏



研究奨励部門：黒田氏



研究奨励部門：北条氏

研究の周辺

超水素高感度昇温脱離分析装置 (HHS-TDS) の開発

准教授 平松秀典

半導体中の不純物水素は、物性に多大な影響を及ぼすにもかかわらず、これまで、とくに試料体積の小さいナノメートルオーダーの「薄膜」試料の定量に関しては、 10^{18}cm^{-3} が検出限界であった。ところが、製膜技術の凄まじい速さの進歩により、現在は 10^{18}cm^{-3} を下回るレベルが達成できるようになった。それに伴い、低濃度の不純物水素を正確に定量し、デバイス特性・動作の信頼性との関係を明らかにすることは、アカデミック分野だけでなく産業界も注目している最重要課題の一つである。

それにもかかわらず、薄膜試料中の 10^{18}cm^{-3} を下回る、いわゆる「超低濃度水素」の定量は、最も高感度とされる二次イオン質量分析法 (SIMS) でさえ不可能であり、適用可能な定量分析手法がこれまで全く存在しなかった。

そこで我々の研究グループは、測定原理から徹底的に見直し、SIMS を凌駕する超高感度の昇温脱離質量分析装置の開発に成功した (図 1、Rev. Sci. Instrum. 2017、DOI: 10.1063/1.4982255)。その最高感度は 10^{16}cm^{-3} を達成し、SIMS より 2 桁も高く、現在の世界最高感度を誇る。今後は、この装置を駆使して、あらゆる半導体中の超低濃度水素と光電子物性・デバイス動作との関係を明らかにしていくと同時に、本装置がこれからますます発展していく酸化物・窒化物半導体の分野を、Si や GaAs などの伝統的な高品質半導体レベルに引き上げていく起爆剤となると期待している。

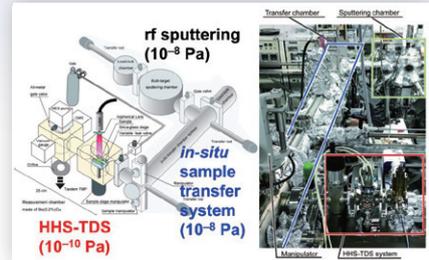


図 1 超水素高感度昇温脱離分析装置 (HHS-TDS) と高周波スパッタリング製膜装置を超高真空中で接続した in-situ 試料搬送システムの概略図と実際の写真

高強度材料を用いた鉄筋コンクリート構造と設計法の開発

准教授 西村 康志郎

昨今、鉄筋コンクリート造建物の耐震設計法が変わろうとしている。例えば、これまで、梁を降伏させて大地震のときでも粘り強い建物を設計してきたものが、柱と梁の接合部をより正確にモデル化し、接合部での降伏を考慮するように変わってきている。一方、高強度鉄筋や高強度コンクリートなどの材料は、既に使用されているが、



図 1 高強度鉄筋を用いた RC 柱の繰返水平加力実験

現行の設計法の枠組でしか適用されないため、例えば鉄筋を降伏させないときの構造性能など、その性能を活かしきれていない。写真は、降伏強度 785MPa の横補強筋と軸方向鉄筋、圧縮強度 21MPa の普通コンクリートを用いた鉄筋コンクリート柱に繰返し水平力を与える実験で、脆性的とされるせん断破壊の様相だが、軸方向鉄筋と横補強鉄筋がコンクリートを拘束し、この状態でも耐力を維持している。現行の設計法では、このような性能の柱を採用できないが、先に述べた接合部の設計法の改変により、今後、柱の設計法も見直す必要がある。設計法の変革と新材料・新技術の開発は、同時になされなければ社会実装されない。また、鉄筋の継手・付着・定着などのディテールも解決する必要がある。多様化する建物の要求性能に応える構造と設計法の開発を両輪で進めていきたい。

学術賞、受賞、国際会議・ワークショップ等、人事異動

平成30年度フロンティア材料研究所学術賞

本研究所では、『フロンティア材料研究所学術賞』を実施し、共同利用研究の奨励と助成を行っています。平成30年度は3名が選考されました。

受賞者	受賞部門	受賞内容
大阪大学 接合科学研究所 教授 節原 裕一	研究業績部門	低ダメージ大面積プロセス対応プラズマ生成・制御技術の開発
横浜国立大学 大学院工学研究院 准教授 黒田 義之	研究奨励部門	層状複水酸化物の自己組織化による固体塩基触媒のナノ構造制御
九州大学 大学院総合理工学研究院 准教授 北條 元	研究奨励部門	室温マルチフェロイック薄膜の強磁性ドメインと強誘電ドメインの観察

受賞

受賞者	受賞名	受賞年日	認定団体	受賞内容
鎌田 慶吾	文部科学大臣表彰 若手科学者賞	2018年4月10日	文部科学省	ポリオキソメタレートの構造制御と触媒機能に関する研究
鎌田 慶吾	JACI 第7回新化学技術研究 奨励賞	2018年6月29日	新化学技術 推進協会 (JACI)	マンガン酸化物触媒の構造制御に基づく高効率な酸化的バイオモノマー合成反応系の構築

国際会議・ワークショップ等

開催日	開催名	開催場所	対応教員・主催等
2018年7月28日	卓越した機能発現を目指したセラミックプロセスに関する ワークショップ (共同利用研究)	キャンパスイノベーション センター東京 (CIC 東京)	片瀬 貴義
2018年7月26日-28日	Joint Workshop for Building / Civil Engineering between Tongji & Tokyo Tech (共同利用研究)	大岡山キャンパス	山田 哲
2018年9月25日	The 3rd International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development (iLIM-3)	東京ガーデンパレス	学際・国際的高度人材 育成ライフイノベーション マテリアル創製共同研究 プロジェクト拠点 (六大学連携)

人事異動 (平成30年4月～)

異動日	氏名	区分	新所属	旧所属
平成30年8月1日	Hena Das	採用	未踏材料開拓領域 特任准教授	School of Applied and Engineering Physics, Cornell University
平成30年9月1日	巽 信彦	採用	構造機能設計領域 助教	

フロンティア材料研究所 NEWS LETTER No.6

発行日 平成30年10月1日

編集・発行 東京工業大学 科学技術創成研究院
フロンティア材料研究所
共同利用・研究支援室

お問い合わせ 〒226-8503
横浜市緑区長津田町4259 R3-27
TEL.045-924-5968 FAX.045-924-5978
電子メール kenkyushien@msl.titech.ac.jp
ホームページ <http://www.msl.titech.ac.jp>