

平成 21 年 6 月 26 日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19560687  
 研究課題名（和文） 回転磁場と電場を用いた配向積層制御セラミックスの創製に関する研究  
 研究課題名（英文） Study on preparation of laminar ceramics with different oriented layers by using both magnetic and electric fields  
 研究代表者  
 鈴木 達（SUZUKI TOHRU）  
 独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラミックスセンター・主幹研究員  
 研究者番号：50267407

研究成果の概要：物質や材料においては、その特性は結晶方向に依存するため、結晶方向を揃える配向は有望な組織制御手法である。本課題においては、回転磁場と電気泳動堆積法（EDP）を用いた結晶配向制御プロセスを構築し、酸化亜鉛と窒化アルミニウムにおいて磁化困難軸である c 軸が配向した圧膜の作製に成功した。また、その配向が劣化する原因については、回転による溶媒の流れと EPD による電気浸透流であると示唆されることを示した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：セラミックス、コロイドプロセス、強磁場、電気泳動堆積、結晶配向、分散制御、サスペンション

## 1. 研究開始当初の背景

気体や液体を除いた物質や材料において、その特性が完全に等方的であることは稀であり、性質が異方的であることを利用して有用な材料とする場合が多くある。誘電体材料における分極異方性の利用、長繊維やウイスキーによる一軸性強化の利用、鉄鋼材料における集合組織の創製など様々な例を挙げることができる。これらの様に材料の配向制御を行うことは、その特性を改善させたり、信頼性を向上させたりするのに非常に有効な方法である。従来、セラミックスの配向制御方

法は、テープキャストなどで配向させた形状異方性粒子をシードとして粒成長させる、ホットフォーミングする、一軸押し出し成形する等が行われている。しかしながら、これらの配向手法では、基本的には剪断力等を用いるために形状が限定される、また、形状に対する配向方向を任意に設定することが難しく、部材形状に対する配向方向が限られてしまう欠点があった。

一方、この 10 年程の間に、いわゆる磁気科学と呼ばれる分野が急速に発展し、従来ならば非磁性体と呼ばれていた常磁性体や反磁

性体に磁場が及ぼす様々な現象が精力的に研究されてきた。物体の磁気浮上、磁場中で液面が割れる効果、高分子などの磁場配向などの興味深い現象がたくさん見出されている。この中で、本報告者のグループでは常磁性・反磁性セラミックスでも強力な磁場を用いることによる配向制御が可能であることを見出しており、このプロセスを用いれば、上記欠点を克服した複雑形状成形体での任意方向への配向制御が可能となり、アルミナ、炭化ケイ素、酸化チタン等の弱磁性材料への適用が可能であることを世界で初めて示してきた。さらに、本報告者らは静磁場中電気泳動堆積(EPD)法を用いた微構造制御による新規セラミックスの創製を科学研究費補助金(基盤C、18年度最終)において遂行し、アルミナにおいて斬新な微構造を作製出来るプロセスを開発し、結晶方位と積層とを組み合わせた微構造の創製に成功してきた。電気泳動堆積法とは、セラミックス粒子を溶媒中で帯電、分散させ、その懸濁液に外部電場を印加することにより粒子を泳動させて電極基板上に堆積固化させるセラミックスの成形方法である。

しかしながら、本プロセスにおいては次の問題点があった。磁場による配向原理は、結晶磁気異方性と磁場との相互作用により発生する磁気トルクが粒子に働くことで磁化容易軸が磁場が並行となるように結晶が回転することにあるが、磁化容易軸はそれぞれの物質に依存するため、磁化困難軸の配向が得たい場合には、静磁場では実現できなかった。この問題点に関し、京都大の木村教授等により提唱された回転磁場による磁化困難軸の方位制御がセラミックスの成形にも応用され、長岡技大植松教授グループおよび名大浅井教授グループにより磁化容易軸がa,b軸となるZnOやSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>のc軸配向が報告されるようになった。

## 2. 研究の目的

本課題においては、これまでに本報告者らが得ている知見を生かし、回転磁場にさらに電場を重畳作用させることにより、従来は不可能であった磁化困難軸の方位制御を行いながら膜または積層構造を構築し、微構造をデザインすることで新規なセラミックスの創製を目指す。

## 3. 研究の方法

### (1) 装置開発

回転磁場は静磁場中で試料を回転することにより得られる。そのため、磁場中で容器を回転させながらEPDを行う必要があり、基板を固定してEPDを行うための新規な装置を開発し、試作した。基板を支持する治具等は非磁性体を使用し直径100mmのボアとい

う狭い空間内でサスペンションを回転させる機構を強磁場内に組み込んだ。(図1)

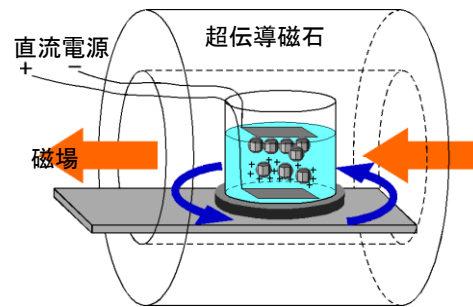


図1 磁場中 EPD 装置模式図

### (2) サスペンションの調製

エタノール溶媒に、AlN(平均粒径=0.6 $\mu$ m)またはZnO(平均粒径=60nm)の市販の高純度粉末を分散し、リン酸エステルとポリエチレンイミンを分散剤として添加したサスペンションを調製した。リン酸エステルの最適量の決定は、リン酸エステル添加量に対してサスペンションの導電率とpHを測定し、その値が一定になる点を最適量とした。

また、AlN分散サスペンションに関しては、サスペンションの粘性を上げる目的でグリセリンを5~70vol%の割合で添加したものも作製した。

### (3) 回転磁場を用いた配向制御

上記のように調整したサスペンションを今回開発した回転磁場中EPD装置により成形した。電極にはPd板を使用し、電極間隔は15mm、磁場強度は12Tで一定とした。試料回転数を0~90rpm、EPD電圧を10~50Vで変化させた。また、比較として、スリップキャストを用いた成形も行った。

成形後は、ZnOの場合に1400 $^{\circ}$ C大気中で、AlNの場合には1900 $^{\circ}$ C窒素雰囲気中で焼成した。

## 4. 研究成果

### (1) 酸化亜鉛での配向制御

酸化亜鉛は多様な用途をもっており、医薬品、歯科材料、化粧品、顔料、印刷インクなどとして古くから使われている。また、近年では半導性、光導電性、圧電性などを利用してバリスターやセンサーなどに用いられており、優れた特性を有することで注目されている。このZnOは静磁場を使った配向制御ではa,b軸配向を示し、回転磁場中スリップキャストを用いることで、磁化困難軸であるc軸が配向可能であることを既に確認している。本課題においては、回転磁場中EPDでのc軸配向制御を試みた。

回転磁場中、静磁場中、無磁場中でEPDにより成形後に、1400 $^{\circ}$ Cで焼結したZnOのX

線回折結果を図 2 に示す。  
この図 2 より、磁場を印加していない EPD において、若干であるが a,b 軸の配向が認められた。この電場だけによる結晶配向は、各結晶面での電荷の違いと電場との相互作用に起因すると推察されたが、明確なメカニズムは現在のところ考察中である。

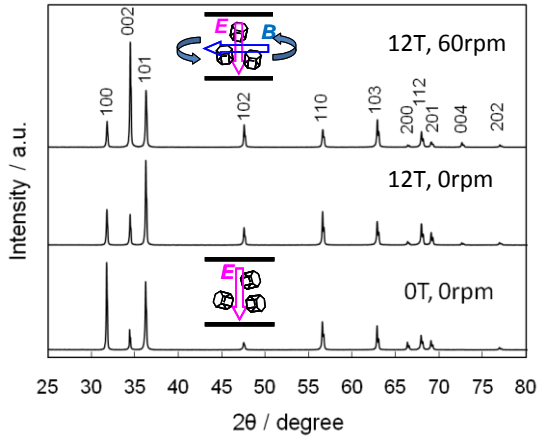


図 2、各磁場中 EPD 後焼結試料の XRD 結果

静磁場(0rpm)を印加した場合の EPD においては、ランダム材の回折強度比とほぼ同じになることから、電場により揃えられる結晶方位が磁場により逆に向くように緩和されることで、ランダム材となっていると推察された。回転磁場を用いた場合には、(002)面の回折強度が強く、c 軸一軸配向 ZnO が得られた。これにより、目的である回転磁場中での EPD による磁化困難軸の配向制御に成功した。

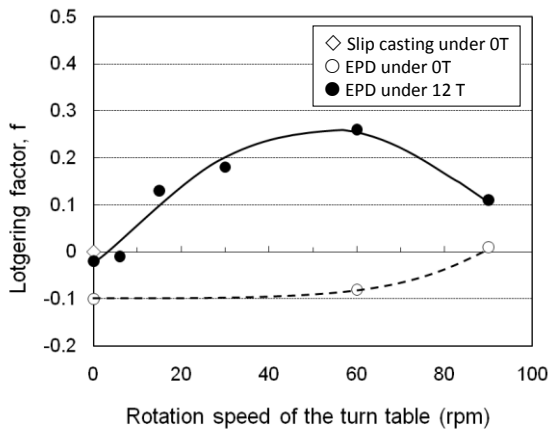


図 3、配向性の試料回転数依存性

図 3 には、試料回転数が配向度に及ぼす影響を示す。配向性の評価は X 線回折強度から求めたロットゲリング値を用いた。電場のみにより配向させた場合には、回転数を増加させることにより、ランダムになることから回転による溶媒の流れが、配向性を劣化させる要因になっていると考えられる。また、さらに外場として回転磁場を重畳作用させた場

合では、60rpm で配向性が最も高く、さらに回転数が速くなると配向性が低下している。これは、磁化困難軸を配向させるためにはある程度の回転数が必要であるが、回転数が速くなりすぎると、回転による溶媒の流れと EDP により誘発される電気浸透流が複雑に組み合わさり、粒子の回転(配向)を阻害するためと考えられる。

(2) 窒化アルミニウムでの配向制御  
窒化アルミニウムは優れた熱伝導特性と電気絶縁性を持ち、耐プラズマ性も高いことから各種電子セラミックス部材や半導体製造装置用部材として注目され、応用され始めている材料である。これらの特性は結晶方位により優劣があることが予想され、結晶方向を揃える配向制御は特性を改善するための一手法として期待できる。また、AIN においても静磁場では a,b 軸配向が得られ、回転磁場中スリップキャストにより c 軸配向 AIN を作製可能であることを既に見出している。

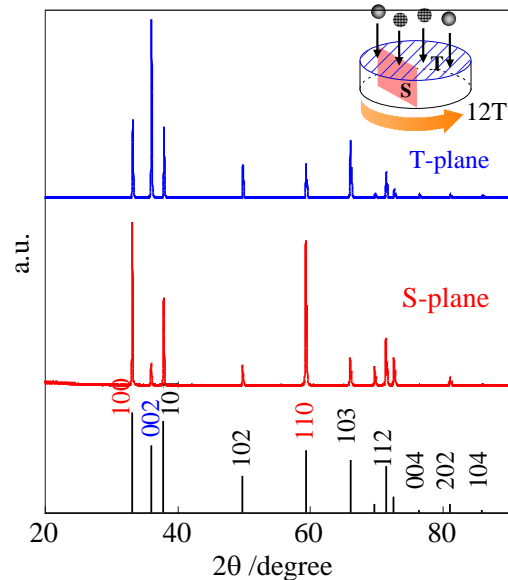


図 4、回転磁場中 EPD 後に焼結した試料の磁場回転面平行 (T 面) および垂直 (S 面) での X 線回折結果

図 4 には、回転磁場中 EPD により成形した後に 1900°C で焼結した試料の回転磁場平行および垂直面での X 線回折結果を示す。磁場回転と垂直な面(S 面)では(100)と(110)面の反射強度が強く、逆に磁場回転と平行な T 面では(002)面の反射強度が強くなっていることから、磁場回転面と垂直に c 軸が配向していることを確認出来る。これにより AIN においても回転磁場中 EPD により磁化困難軸を配向させる事に成功した。

図 5 には、AIN サスペンションを回転磁場中で EPD により成形し、その後に焼結した試料において、磁場回転数と EDP 電圧が配向

性に及ぼす影響を示す。EPD 電圧が 10V、30V の時には、回転数に最適値がある。ZnO の場合と同様に、磁化困難軸を配向させるためには、ある程度の回転数が必要となるが、実質的には試料を回転させているために速すぎるとサスペンション溶媒に流れが起こって、それが粒子の回転を妨げているので、最適値ができると考えられる。EPD 電圧が 50V と高いときには、電場による粒子の泳動速度が速くなり、ZnO の場合と同様に電気浸透流により粒子の回転（配向）が阻害されていると考えられる。

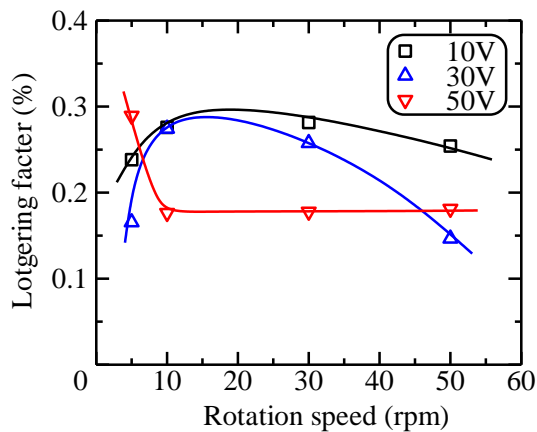


図 5、磁場回転数と EPD 電圧による配向性の変化

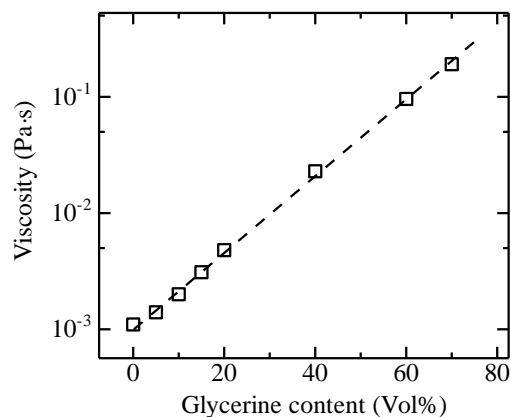


図 6、AlN サスペンションにおけるグリセリン添加による粘性の制御

回転磁場を用いて結晶配向を行う場合には、サスペンションの粘度が高い方が各々の粒子の回転終了までの時間が短くなるという報告がある。また、ZnO でも AlN でもサスペンションを回転させることによる溶媒の流れと EPD により誘発される電気浸透流が粒子の回転を阻害していると考えられるために、この溶媒の流れが速くならないように、溶媒の粘性を増加させて、配向性に及ぼす粘性の影響を調べた。そのために AlN サスペンションにグリセリンを添加して粘度を調整

した。図 6 にはグリセリン添加による粘性増加について示す。グリセリンを投入することで、意図通りに粘性を増加することが可能であり、60vol%では通常の約 100 倍もの粘度となる。また、グリセリン量を変えても成形体と焼結体密度はほぼ一定となっている事を確認しており、粘度が上昇しても粒子の分散性には大きな影響が無いと考えられた。

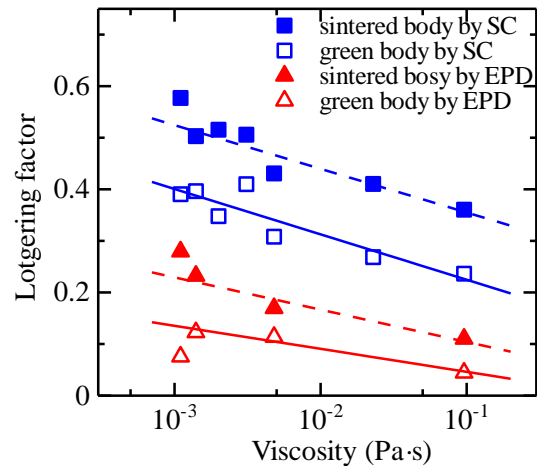


図 7、スリップキャスト及び EPD における粘性による配向性の変化

粘度を向上させたサスペンションを回転磁場中で EPD またはスリップキャストにより固化した AlN 成形体と焼結した試料について、そのサスペンション粘性による配向性の変化を図 7 に示す。EPD による成形体、および焼結体において粘性を増加させたサスペンションを用いても回転磁場中 EPD での配向性を向上することは出来なかった。これは、スリップキャストでも同様にサスペンションの粘度が増加すると配向性が劣化することから、サスペンションの高粘性自体が粒子の回転を妨げるために、配向性を向上させることが出来なかったと考えられた。

### (3) まとめ

世界で初めて回転磁場中の EPD を行い、磁化困難軸である ZnO と AlN の c 軸一軸配向した圧膜の作製に成功した。ただし、成形法にスリップキャストを用いた場合よりも配向性は低かった。これは、試料の回転による溶媒の流れと EPD により起こる電気浸透流が影響し合うことで複雑な溶媒の流れを引き起こし、この複雑な流れが粒子の回転を乱しているからだと考えられる。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, "Control of Residual Stress in Multilayered Alumina Composites Prepared Using EPD in a Strong Magnetic Field", *Key Engineering Mater.*, 412 (2009) 233-236. 査読有
- ② Y. Sakka, T. S. Suzuki and T. Uchikoshi, "Fabrication and some properties of textured alumina-related compounds by colloidal processing in high-magnetic field and sintering", *J. Euro. Ceram. Soc.*, 28 (2008) 935-942. 査読有
- ③ N. Terara, H. Suzuki, T. S. Suzuki, H. Kitazawa, Y. Sakka, K. Kaneko and N. Metoki, "In-situ Neutron Diffraction Study of Aligning of Crystal Orientation in Diamagnetic Ceramics under Magnetic Fields", *Applied Physics Letters*, 92 [11] (2008) 112507. 査読有
- ④ L. Besra, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki and Y. Sakka, "Bubble-free Aqueous Electrophoretic deposition (EPD) by Pulse-potential application", *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 [10] 3154-3159 (2008) 査読有.
- ⑤ X. Zhu, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, "Texturing behavior in sintered reaction-bonded silicon nitride via strong magnetic field alignment", *J. Euro. Ceram. Soc.*, 28 (2008) 929-934 査読有.
- ⑥ T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, "Fabrication of textured a-SiC using colloidal processing and a strong magnetic field", *Mater. Trans.*, 48 [11] (2007) 2883-2887. 査読有
- ⑦ T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, K. Morita, K. Hiraga and Y. Sakka, "Orientation Control in Multilayered Alumina Prepared Using Electrophoretic Deposition in a Strong Magnetic Field", *Advanced Materials Research*, 29-30, 223-226, (2007) 査読有
- ⑧ 鈴木 達, 打越 哲郎, 目 義雄: "強磁場中電気泳動堆積法による配向積層アルミナの作製", *化学工業*, 58 [6] 439-444 (2007). 査読無

[学会発表] (計 25 件)

- ① 鈴木 達, 打越 哲郎, 目 義雄: "磁場を利用したセラミックスの配向制御", 日本セラミックス協会 年会 サテライトプログラム, 2009年3月16日、東京理科大学野田キャンパス
- ② T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka,

"Densification of SiC by SPS without sintering additives", International Conference on Sintering - Sintering 2008, 2008年11月17日, La Jolla, 米国

- ③ 鈴木 達, 打越 哲郎, 目 義雄: "強磁場中電気泳動堆積による配向積層アルミナの作製", 粉体粉末冶金協会 秋季大会、2008年11月5日、九州大学医学部 百年講堂
- ④ T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, "Control of Residual Stress in Multilayered Alumina Composites Prepared Using EPD in a Strong Magnetic Field", 3rd International Conference on Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications, 2008年10月9日、淡路夢舞台国際会議場
- ⑤ 鈴木 達, 打越 哲郎, 目 義雄: "磁場中成形したセラミックスの焼結時における配向過程の解析", 日本金属学会 秋期大会、2008年9月24日、熊本大学
- ⑥ 鈴木 達, 打越 哲郎, 目 義雄: "磁場中で成形したアルミナの焼結時における配向の解析", 日本セラミックス協会 秋季シンポジウム、2008年9月18日、北九州国際会議場
- ⑦ T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, "Fracture behavior of laminar alumina with alternative crystalline-oriented layers", 3rd International Conference Fractography of Advanced Ceramics 2008 (FAC2008), 2008年9月10日, Stará Lesná, スロバキア共和国
- ⑧ T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, "Development of Textured Microstructure in Diamagnetic Ceramics Prepared by Slip Casting in a Strong Magnetic Field and Heating", The 2nd Workshop on Anisotropic Science and Technology of Materials and Devices (ASTMD-2), 2008年6月23日, Gebze-Kocaeli, トルコ共和国
- ⑨ T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, "Fabrication of textured structured SiC using slip casting in a strong magnetic field", International Symposium on Advanced Si-Based Ceramics and Composites, 2008年6月9日, Jeju-do, 韓国
- ⑩ T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, "Texture Development in Diamagnetic Ceramics Prepared by Slip Casting in a Strong Magnetic Field", The 15 International Conference on the Textures of Materials, 2008年6月2日, Pittsburgh, 米国

- ⑪ T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, "Development of Texture in TiO<sub>2</sub> Ceramics Prepared by Slip Casting in a Strong Magnetic Fields and Followed by Heating", 3rd International Workshop on Materials Analysis and Processing, 2008年5月16日, 東京大学 山上会館
- ⑫ 鈴木 達、打越 哲郎、目 義雄: "回転磁場中電気泳動堆積法を用いた AlN の配向制御", 日本金属学会 春期大会, 2008年3月27日、武蔵工業大学
- ⑬ 鈴木 達、打越 哲郎、目 義雄: "回転磁場中 EPD 法による AlN の配向制御", 日本セラミックス協会 年会, 2008年3月21日、長岡技術科学大学
- ⑭ T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, "Orientation control in  $\alpha$ -SiC using colloidal processing in a strong magnetic field", 32nd International Conference on Advanced Ceramics and Composite, 2008年1月31日, Daytona Beach, 米国
- ⑮ 鈴木 達、打越 哲郎、目 義雄: "強磁場中 EPD を用いた配向アルミナ/ジルコニア積層体の作製", 日本セラミックス協会 基礎科学討論会, 2008年1月11日、名古屋国際会議場
- ⑯ T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, "Development of texture in TiO<sub>2</sub> using a strong magnetic field", International Symposium on Sustainable Energy and Materials, 2007年10月31日, 大濱信泉記念館, 沖縄
- ⑰ 鈴木 達: "磁場配向を用いたセラミックスの組織制御", 日本学術振興会 先進セラミックス第124委員会, 2007年10月13日、物質・材料研究機構
- ⑱ 鈴木 達: "強磁場プロセスを用いたセラミックスの構造制御", 第14回三次元ナノ・マイクロ構造研究集会, 2007年10月5日、大阪大学接合科学研究所
- ⑲ 鈴木 達、打越 哲郎、目 義雄: "強磁場を用いたチタニアの配向制御", 第2回「結晶方位と組織の制御」研究会, 2007年9月21日、岐阜大学
- ⑳ 鈴木 達、打越 哲郎、目 義雄: "強磁場中成形による配向性窒化アルミニウムの作製", 日本金属学会 春期大会, 2007年9月20日、岐阜大学
- ㉑ 鈴木 達、打越 哲郎、目 義雄: "回転磁場中スリップキャストによる c 軸配向 AlN の作製", 日本セラミックス協会 シンポジウム, 2007年9月13日、名古屋工業大学
- ㉒ 鈴木 達、打越 哲郎、目 義雄: "磁場中成形したチタニアの配向発達過程の解析", 日本セラミックス協会 シンポジウ

- ム、2007年9月13日、名古屋工業大学
- ㉓ 鈴木 達、打越 哲郎、目 義雄: "強磁場プロセスを用いた配向性 AlN の作製と耐照射性改善への期待", 平成19年度大洗研究会, 2007年9月6日、東北大学 金属材料研究所 附属量子エネルギー材料科学国際研究センター
- ㉔ 鈴木 達、打越 哲郎、目 義雄: "強磁場を用いた反磁性セラミックスの配向制御と中性子回折による配向評価", 日本セラミックス協会 シンポジウム, 2007年8月27日、名古屋工業大学
- ㉕ 打越 哲郎、鈴木 達、目 義雄: "コロイド粒子の電気泳動現象を利用したセラミックスの直接成形", 粉体粉末冶金協会 春季大会, 2007年6月7日、早稲田大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

鈴木 達 (SUZUKI TOHRU)  
 独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラミックスセンター・主幹研究員  
 研究者番号: 50267407

### (2) 研究分担者

打越 哲郎 (UCHIKOSHI TETSUO)  
 独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラミックスセンター・主席研究員  
 研究者番号: 90354216

奥山 秀男 (OKUYAMA HIDEO)  
 独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラミックスセンター・主席エンジニア  
 研究者番号: 80354215

目 義雄 (SAKKA YOSHIO)  
 独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラミックスセンター・センター長  
 研究者番号: 00354217

### (3) 連携研究者

なし