

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 30 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24246108

研究課題名(和文) ナノ秒技術とナノテクの融合による無機材料配向焼結手法の開発

研究課題名(英文) Development of oriented ceramics sintering process by fusion of nanosecond technology and nanotechnology

研究代表者

中山 忠親 (Nakayama, Tadachika)

長岡技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10324849

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,600,000円

研究成果の概要(和文)： ナノ秒パルス電源を用い、スラリー状のセラミックス粒子の超高電場中成型プロセスと、超高電場を印加しながら加熱する事の出来るプロセスの2つの高電圧印加プロセスを開発することに成功した。このプロセスを用いることで、BN、カーボンナノシート、カーボンナノチューブ、バリウムフェライト、チタニアナノチューブなど様々なセラミックスフィラーを配向成型させることに成功した。更に、こうして得られた成型体を焼成することによって、焼結体の合成にも成功した。ナノ秒技術とナノテクを融合させることにより、新規なセラミックスプロセスの提案とその実証に成功し、それを裏付けるための構造解析技術の深化が成し遂げられた。

研究成果の概要(英文)： We have developed an alignment control method of a ceramic with a nanosecond pulsed electric fields. These processes could be applied BN, CNT, in a variety of material systems such as Carbon nanosheet, BaFeO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> Nanotube. By sintering these molded bodies, oriented sintered body is synthesized. We were able to fuse the nanosecond technology and nanotechnology. We were successful in the proposal and demonstration of new ceramics process. Analysis Method for confirming the degree of orientation have also been developed.

研究分野：無機工業化学

キーワード：ナノ秒パルス電源 配向制御 成型プロセス セラミックスプロセス

## 1. 研究開始当初の背景

開始当初において、半導体スイッチングデバイス的高速化、耐電圧の向上などにより、比較的安価にナノ秒パルス電源を作成することが可能になってきていた。本研究室においては、この電源を用いてナノ秒レベルでの電圧印加、磁場印加、光照射を利用した新しいセラミックス材料の合成方法を提案してきた。例えば、ナノ秒レベルでの電圧印加を行った場合、有機無機複合材料中の無機フィラーの配向性制御が可能となることを見いだしていた。更に、当該技術を深化することにより、単なる配向ではなく、フィラー同士の凝集、有機物マトリックスとの相分離現象を巧みに利用することで、更に高度な微細構造制御を可能としている事を予見していた。本研究はこのようなナノ秒技術を用いたナノ材料プロセスの可能性を探索することへの期待があった。

## 2. 研究の目的

本研究では、これまでに取り組まれてきた有機・無機ハイブリッド材料中のフィラーの配向制御という機能改善コンセプトを更に一歩推し進め、より高度な三次元マイクロ構造制御手法を提案する。また、セラミックスの機能性、例えば熱伝導を向上させる為には単純にセラミックス配向制御を行うのみならず、より高度な三次元構造制御が必須であるという材料デザインを提唱し、具現化するとともに、熱伝導解析等の解析手法を通じてその仮説の正しさを実証する。

また、SEM や X 線回折などの既存のハイブリッド材料の構造解析手法に加え、マイクロフォーカス X 線 CT スキャン法を適用し、三次元マイクロ領域の構造解析における同手法の優位性を明らかにする。

以上に基づきナノ秒パルス技術とナノテクを融合した新規プロセスの提案、実証により、セラミックス材料の新たな可能性を探索することを目的とした。

## 3. 研究の方法

### 3-1 ナノカーボン系セラミックスの配向手法

グラファイトを原料とし、これに濃硫酸と濃硝酸の混合液により 16 時間の酸処理を行い、1050 度で熱処理を施すことでグラファイトの相関を剥離し、Expanded Graphite を得た。これを更に超音波処理することでグラファイトナノシートを得た。各種カーボン材料(グラファイトナノシート、カップ積層型カーボンナノチューブ等)を分散させたポリシロキサンモノマーとの複合スラリーを滴下し、二枚の ITO ガラスの間にスペー

サーを介して挟み込む形で所望の厚みからなる有機無機複合シートを成膜した。このときに、二液混合型のポリシロキサンモノマーが硬化する前に電場を印加することでフィラーの電場配向を試みた。ナノ秒パルス電源は自作の電源を用いた。ナノ秒パルス電源のスペックは、パルス幅 50 ナノ秒、最高印加電圧 40kV である。内部構造は断面を共晶点レーザー顕微鏡ならびにデジタルマイクロスコブで観察した。

### 3-2 バリウムフェライト系セラミックスの配向手法

下図に示すような方法でバリウムフェライトのフィラー (BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 粒子) を分散させたポリシロキサンモノマーとの複合スラリーを滴下し、二枚の ITO ガラスの間にスペーサーを介して挟み込む形で所望の厚みからなる有機無機複合シートを成膜した。このときに、二液混合型のポリシロキサンモノマーが硬化する前に電場を印加することでフィラーの電場配向を試みた。内部構造は断面を共晶点レーザー顕微鏡ならびにデジタルマイクロスコブで観察すると共に、X 線 CT スキャン (SkyScan 1172 高分解能 X 線 CT スキャナ、ブルカー社製)を用い、X 線源出力 80kV、最高検出分解能 700nm の条件で解析を行った。

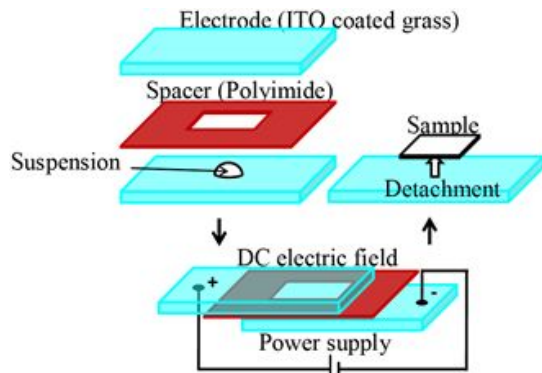


図1. セラミックス配向プロセスの模式図

## 4. 研究成果

### 4-1. ナノ秒パルス電源開発

本実験で使用したナノ秒パルス電源は江偉華教授および徳地明客員准教授(株式会社パルスパワー技術研究所)らにより提案された SOS 型高電圧パルス電源である。

図 2 に出力電圧波形を示す(周波数 5kHz、電圧 5 kV 時)。図 2 より立ち上がり 10 ns、パルス幅 70 ns、5 kV の出力電圧を利用できることがわかる。

パルス電圧の発生原理を以下に示す。SOS 素子(半導体開放スイッチ)の電流遮断が極めて急峻であることを利用し、インダクタンス L により高電圧を発生させる。

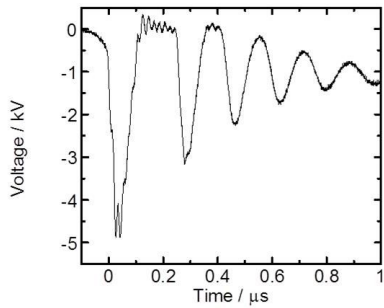
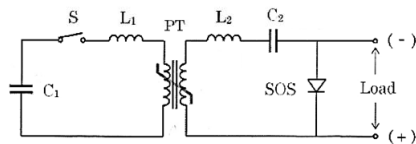


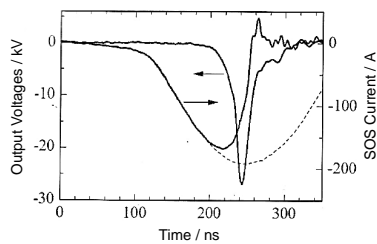
図2. ナノ秒パルス電源の出力電圧波形

回路の原理図を図3(a)に示す。スイッチ S を ON すると、予め蓄えられていた電圧が L1 とパルス変圧器 PT を通して昇圧された C2 を充電する。この時、SOS 素子は順方向に対しては通常のダイオードと同様な性質を示すため C2 の充電に対しては影響しない。PT は磁気スイッチの役割も果たしており、C2 が最大限充電された時にコアが飽和しインピーダンスが 0 となる。すると、C2 の放電により SOS の逆方向に電流が流れ始める。電流値が最大となった瞬間に SOS による電流遮断が起こり、L2 によって高電圧パルスが発生する。

図3 . SOS 素子による高電圧パルスの発生原理



(a) SOS 素子を用いた高電圧パルス発生器の回路図



(b) SOS 素子に流れる電流と電圧の出力波形

図3中の破線は SOS による電流遮断がない場合の放電電流を示す。図3(b)は SOS 素子に流れる電流と電圧 (SOS 素子両端の電圧) の波形である。これを見ると SOS 素子に流れる電流が最大となったあたりで急峻な電流遮断が発生し、高電圧パルスが発生していることが確認できる。ナノ秒パルスは 70 ns という非常に短い時間電場を印加するので、DC で絶縁破壊するような高電圧を印加可能であることから、電場配向に有利であると予想される。

#### 4-2 . ナノカーボン系セラミックスの配向実験

酸処理と熱処理を施すことで得られた Expanded Graphite の SEM 像を図4に示す。図から分かるように、処理によってグラファイトの相関が剥離していることを明らかにした。これを更に超音波により剥離させることでグラファイトナノシートを得た。得られたグラファイトナノシート、および、市販のカップ積層型カーボンナノチューブ (カルベール) を無機フィラーとし、二液混合型シロキサンモノマーを混ぜることによりスラリーを形成し、これを二枚の ITO 硝子に挟むことでナノカーボン/シリコンゴムハイブリッド材料を合成した。この際、硬化の途中で電場を印加することで内部の構造を制御した。電源としては、直流 (50V) および、ナノ秒パルス電場の 2 種類を用いた。ナノ秒パルス電場を印加したカップ積層型 CNT 複合ハイブリッドの内部構造の光学顕微鏡造を図5に示す。図5より分かるとおり、CNT が膜面に垂直に配向し、連なっていることが観察された。

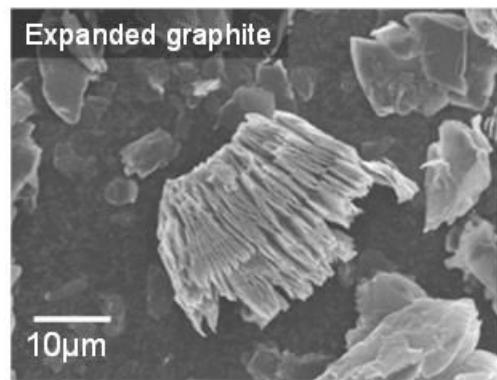


図4. Expanded Graphite の SEM 像

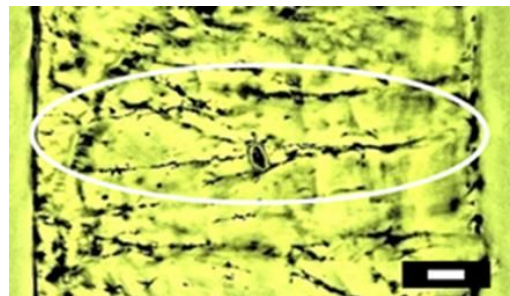


図5 カップ積層型 CNT 複合ハイブリッドの内部構造の光学顕微鏡像

#### 4-3. バリウムフェライト系セラミックスの配向研究

直流 (DC) 1kV、フィルム厚み 250 μm、電場印加時間 180 分、バリウムフェライトのフィラー (BaFe12019 粒子) 濃度 1 vol.% の条件において、実験を行ったサンプルの X 線 CT スキャン像を図6に示す。図から分かるように、

薄いコントラストのシリコンゴムマトリックス中に、濃いコントラストからなるフェライトフィラーが配向しており、これが更に柱状に凝集してフィルムの表から裏を貫通しているような特異な構造が形成されていることが明らかとなった。同様の構造は、BNフィラー、ダイヤモンドフィラー、CNTフィラーにおいても観察された。このことは、電極表面に存在するフェライトフィラーの表面が電界が集中し、そこに次のフィラーが集まってくることで繰り返される事によってこのような構造になったと考えている。

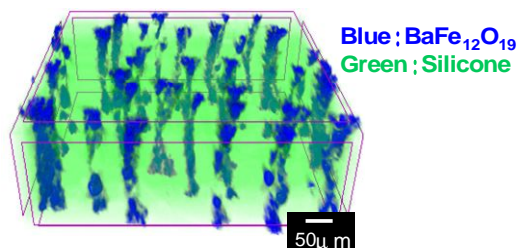


図6 . バリウムフェライト系セラミックスの配向材料の X 線 CT 結果

#### 4-4. X 線 CT によるセラミックス配向状態の三次元観察

セラミックスの配向配列を観察する手法は、従来 X 線回折、光学顕微鏡、光透過率測定などに限られていた。しかしこれらの手法においては、それぞれ問題があり、特に三次元構造を様々な方位から解析するという可視化において問題があった。

これに対し本研究においては近年急速に解析分解能が高まった X 線 CT スキャン法に着目し、セラミックスの配向の評価を行った。

代表的サンプルとして BN の配向制御材料に着目した。先ず、XRD による配向度の測定を行った結果を図 7 に示す。

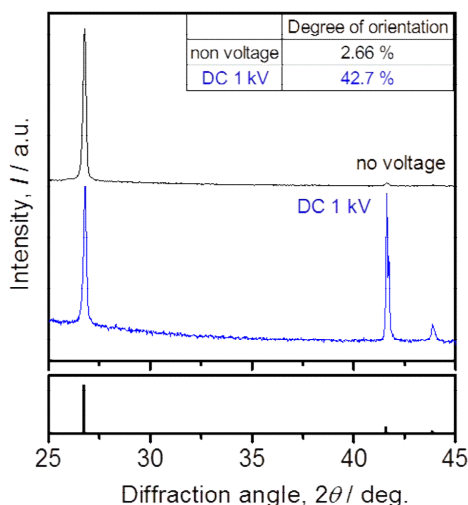


図 7 電荷印加前後の BN 配向構造体の X 線回

#### 折図形および a 軸配向度

電場印加による BN ナノシートの配向度を XRD による強度測定結果から解析した。また、図 7 に分散試料の X 線回折結果(最大値を 100、最小値を 0 として規格化)を示す。BN ナノシート分散試料の配向度を XRD 層同定結果の強度比から算出した結果も図に加えた。

図 7 の X 線回折の結果から、(0 0 2) のピークに対して (1 0 0) のピークが大きく向上していることが確認できる。電場配向することにより、強度比では約 22 倍、積分強度比では約 16 倍配向度が向上していることが確認できた。このことからこの試料作製条件では電場印加は BN ナノシート配向に有効であると考えられる。しかしながらこの手法では、かなり配向度の差が出ない限り、X 線のピーク強度比が明確に現れない欠点があり、また、あくまでも X 線が照射された領域の平均的な姿しか捉えることが出来ない。そこで、X 線 CT の結果を同時に解析した。

既に別途検討した、光学顕微鏡の結果から、BN ナノシートの連なった線状構造が形成されることが確認できたが、ここでは熱伝導パスが高い可能性がある。そこでこの線状構造が 3 次元的にどのような構造になっているか、X 線 CT スキャンを用いて調査した。その結果を図 7 に示す。ここでの分散試料作製条件は前節と同様である。

その結果、図 7 から線状構造は 3 次元的に解析すると柱状構造であることを確認した。電場配向の原理は電場によって誘起される双極子が電界と同じ方向を向くことに起因すると考えられることから、この双極子が連なって柱状構造が形成させるのではないかと推察した。この柱状構造では BN ナノシートが連なっていると考えられるので、柱状構造を有する試料では高い熱伝導性を有するのではないかと考えられる。

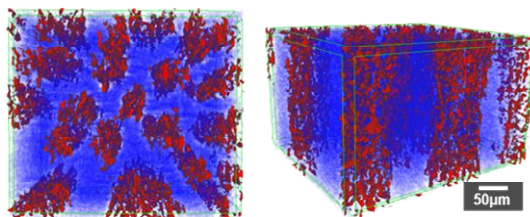


図 8 電場配向した BN 系セラミックスの X 線 CT スキャン像

これらの結果から電場配向のメカニズムは図 9 のように考えられる。

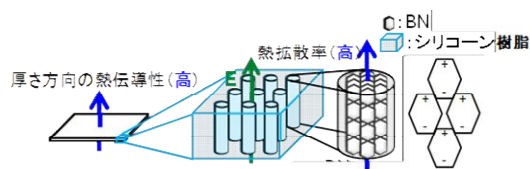


図 9 . 電場配向による三次元構造形成メカニ

## ズム

以上のように、本研究においてはナノ秒パルス電場が有する優れた特長を活かし、様々なセラミックス材料に対して高度な配向制御が可能である事を見だし、セラミックスプロセスの新しいツールを開発したと言える。更に、三次元構造解析手法としてのX線CTの優位性を実証し、これまでにない新しい3D構造解析手法を確立した。

これら成果から、本研究を遂行することにより、ナノ秒技術とナノテクを融合した新たな学術領域の構築に成功した。

### 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5件)

Nanomechanical and optical properties of yttrium thin films by magnetron sputtering,  
Ramaseshan, R., Tripura Sundari, S., Balamurugan, A.K., Dash, S., Tyagi, A.K., Sato, Y., Nakayama, T., Suematsu, H.,  
Optics Letters, Volume 39, Issue 11, 1 June 2014,  
Pages 3086-3089.

DOI: 10.1364/OL.39.003086

Epitaxial growth of chromium nitride thin films with addition of silicon,  
Suzuki, K., Suzuki, T., Endo, T., Nakayama, T., Suematsu, H., Niihara, K.,  
Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics, 2015.

DOI: 10.1002/pssc.201400281

Synthesis of molten-metal corrosion resistant yttria-based refractory by hot-pressing and densification,  
Nguyen, S.T., Nakayama, T., Suematsu, H., Suzuki, T., Nanko, M., Cho, H.-B., Huynh, M.T.T., Jiang, W., Niihara, K.,

Journal of the European Ceramic Society, December 04, 2014.

DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.02.023

Comparison of the Nanosecond Pulse and Direct Current Charging to Develop the Strongly Charged Electret,  
Awaya, K., Mitsushashi, M., Sakashita, T.,

Byungjin, H., Nakayama, T., Jiang, W., Tokuchi, A., Suzuki, T., Suematsu, H., Niihara, K.,  
Advances in Materials Science for Environmental and Energy Technologies III: Ceramic Transactions,  
Volume 250, October 20, 2014, Pages 1-11.

DOI: 10.1002/9781118996652.ch1

Optimization of exchange bias in Co<sub>2</sub>FeAl<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub> Heusler alloy layers,

Hirohata, A., Izumida, K., Ishizawa, S., Sagar, J., Nakayama, T.

Journal of Applied Physics, Volume 115, Issue 17, 7 May 2014, Article number 17D725.

DOI: 10.1063/1.4868601

#### [学会発表](計5件)

Tadachika Nakayama, Hong-Baek Cho, Takeshi Fujihara, Minh Triet Huynh Tan, Thanh Son Nguyen, Weihua Jiang, Tsuneo Suzuki, Hisayuki Suematsu, Koichi Niihara : The 10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM10), "Ceramics and Polymer Hybrid Materials Processing with Nano Second Pulse Field" (San Diego, CA, USA, June 2-7, 2013)

Tadachika Nakayama, Takeshi Fujihara, Hong-Baek Cho, Weihua Jiang, Tsuneo Suzuki, Hisayuki Suematsu, Koichi Niihara : The 10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM10), "Field-Induced Orientation of Ceramics Particles in Hybrid Materials Using Microscopic Mold"

Takeshi Fujihara(Oral), Hong-Baek Cho, Masanao Kanno, Tadachika Nakayama, Tsuneo Suzuki, Hisayuki Suematsu and Koichi Niihara : The 4th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, p25, "Structural Control and X-ray 3-D Characterization of Hexagonal Boron Nitride Assembly in Polysiloxane" (Ishikawa Ongakudo, Kanazawa, Ishikawa, June 17-20, 2013)

Tadachika Nakayama(Oral), Hong-Baek Cho, Takeshi Fujihara, Minh Triet Huynh Tan, Thanh Son Nguyen, Weihua Jiang, Tsuneo Suzuki, Hisayuki Suematsu, Koichi Niihara : Seventh International Conference on Science and Technology of Advanced Ceramics(STAC-7), 4, "Textured BN and Polymer Hybrids Prepared by Nano Second Pulsed Power Technology" (Mielparque-Yokohama, Yokohama, June -21,

2013)

Tadachika Nakayama(Oral): 13th  
Conference of the European Ceramic Society,  
"The Particle array technique with  
nanosecond pulsed field and nano mold"  
(North of Limoges, France, June  
23-27,2013)

〔図書〕(計 1件)

コンジット材料の混練・コンパウンド技術  
と分散・界面制御 (分筆)  
技術情報協会, 2013年4月

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

中山 忠親 (NAKAYAMA, Tadachika)  
長岡技術科学大学・工学部・准教授  
研究者番号: 10324849

##### (2)研究分担者

末松久幸 (SUEMATSU, Hisayuki)  
長岡技術科学大学・工学部・教授  
研究者番号: 30222045

関野徹 (SEKINO, Tohru)  
東北大学・多元物質科学研究所・准教授  
研究者番号: 20226658

安田公一 (YASUDA, Koichi)  
東京工業大学・理工学研究科・准教授  
研究者番号: 20191306

和田匡史 (WADA, Masashi)  
一般財団法人ファインセラミックスセンタ  
ー・研究員

研究者番号: 30426506

床井良徳 (TOKOI, Yoshinori)  
長岡工業高等専門学校・助教  
研究者番号: 80572742