

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：82704

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26820299

研究課題名(和文)磁化率異方性付与複合粒子を用いた革新的低磁場による結晶配向セラミックスの開発

研究課題名(英文)Fabrication of crystal-oriented ceramics by using composite particles added anisotropy of magnetic susceptibility in an innovative low magnetic field

研究代表者

高橋 拓実(Takahashi, Takuma)

公益財団法人神奈川科学技術アカデミー・戦略的研究シーズ育成事業・研究員

研究者番号：30715991

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、多層グラフェンの巨大な磁化率異方性を付与した複合粒子を用いた、革新的低磁場(ネオジム磁石級、0.5～1T)による結晶配向セラミックスの開発を目的とした。母粒子とする材料は、六角柱状の窒化ケイ素($\text{-Si}_3\text{N}_4$)とした。また、汎用性検証のために板状の六方晶窒化ホウ素(h-BN)、基礎現象解明のためのモデル材料として円柱状のガラスファイバー(GF)を用いた。結果、機械的処理で多層グラフェン被覆、磁場中配向制御を達成した。さらにc軸配向 Si_3N_4 セラミックス、a軸配向h-BN樹脂コンポジットの作製も達成した。また複合粒子の配向に寄与する実質的な磁化率異方性の大きさを定量的に見積もった。

研究成果の概要(英文)：In this work, the objective is to fabricate crystal oriented ceramics by molding in a low static magnetic field using multilayered-graphene-coated nanocomposite particles. As seed particles, silicon nitride was used. Hexagonal boron nitride particle having a plate shape and glass fiber were also used to verify general versatility of the process. As results, coating multilayered-graphene on the surface of various particles and their orientation control were achieved by applying a mechanical treatment. Additionally, the c-axis oriented silicon nitride ceramics and resin composite including a-axis oriented boron nitride were obtained by applying a low magnetic field of 0.5T during a casting. It was confirmed that the orientation of glass fiber resulted from due to multilayered graphene by estimating from observation of orientation behavior and volume fraction of graphene.

研究分野：セラミックス

キーワード：磁場配向制御 窒化ケイ素 ガラスファイバー 窒化ホウ素 グラフェン 粒子複合化 複合粒子 微構造

1. 研究開始当初の背景

結晶配向技術は、材料特性の向上に極めて有効である。磁場配向法は結晶の磁化率異方性を利用するので、三次元配向可能な点、形状制約がない点が特長である。磁場配向法でセラミックス粒子を配向させる研究は、世界的に日本が最先端であり、国内でもごく僅かな数に限定される。

他方、磁場配向法は、結晶の微小な磁化率異方性 ($\Delta\chi$) を利用して配向させるため、10T 以上の強磁場が必要である。10T を実現できる空間は狭いため、生産性が低く、手法が開発されて 10 年以上経過した現在においても、未だラボレベルの技術である。実用化のためには、配向に要する磁場を電磁石で実現可能な 2T 以下、望ましくは、ネオジム磁石の弱い磁場 (0.5~1T) まで低減させる必要がある。そこで本研究では、配向させたい母粒子に $\Delta\chi$ の大きい微粒子を複合化し、低磁場での配向を容易にできるのではないかとこの着想に至った。

2. 研究の目的

本提案では、 $\Delta\chi$ の大きい微粒子を、配向させたい母粒子表面に被覆し、低磁場中で粒子配向を行って結晶配向セラミックスを作製することを目的とする。

被覆する粒子として、たとえばグラファイトがある。グラファイトを 0.5T 程度の低磁場中に置くと、a 軸が磁場方向に対して平行に配向する。このようなグラファイトの構造を利用し、母粒子の表面にグラファイトを被覆することができれば、母粒子の磁性に依らず、配向制御可能のはずである。

本研究で母粒子とする主たる材料は、六角柱状の β 窒化ケイ素 (β - Si_3N_4) とした。また、本プロセスの汎用性を検証するために、板状の六方晶窒化ホウ素 (h-BN) を用い、基礎現象解明のためのモデル材料として円柱状のガラスファイバー (GF) を用いた。 β - Si_3N_4 は c 軸方向に高い熱伝導率をもつため、c 軸配向により特性が劇的に向上する。また、SiC パワーデバイス向けに、厚さ方向に高い熱伝導率をもつ高強度 Si_3N_4 基板の実用化が期待されていることから、連続生産可能なテープ成形中での配向も試みた。h-BN はグラフェンに類似した結晶構造を持ち、a 軸方向に高い熱伝導率をもつため、a 軸配向により熱伝導率向上が期待できる。GF は非晶質材料であるため、磁気異方性がなく、磁場を印加しても応答しない。したがって、グラファイト被覆 GF の配向挙動を観察、解析することで、GF の配向に寄与する実質的な $\Delta\chi$ の大きさを見積もることが可能である。

3. 研究の方法

(1) β - Si_3N_4 粒子は、 α - Si_3N_4 (デンカ (株) 製, E10), Y_2O_3 (信越化学工業 (株), RU-P) を原料としてボールミル混合し、乾燥後、保持温度 1600~1900 $^\circ\text{C}$ 、保持時間 1~2h 熱処理

して合成した。合成した β - Si_3N_4 粒子とナノグラフェンパウダー (イーエムジャパン (株) 製, G-13L) を体積比で 100:20 とし、機械的粒子複合化装置 (ノビルタ, ホソカワミクロン (株) 製) にて処理し、複合粒子を得た。複合粒子の表面形態は電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) と走査型プローブ顕微鏡 (SPM) で観察した。また、複合粒子表面に被覆された多層グラフェンの結晶性はラマン分光スペクトルにて評価した。続いて、蒸留水に分散剤を溶解させた溶媒中に作製した複合粒子と α - Si_3N_4 , Y_2O_3 , HfO_2 (高純度化学 (株) 製, HF001PB), SiO_2 (アドマテックス (株) 製, S0-C2) を投入した後、超音波ホモジナイザーで 30min 処理してスラリーとした。調製したスラリー 4ml をモールドに入れ、1~10 テスラの静磁場中で自然乾燥させながら成形した。乾燥後、成形体を保持温度 1900 $^\circ\text{C}$ 、保持時間 6h, 0.9MPa の N_2 中の条件でガス圧焼結を行った。微構造は走査型電子顕微鏡にて観察した。配向性の評価は X 線回折法にて行った。また、市販の Nd 磁石を用いた同様のプロセスで、c 軸配向 Si_3N_4 セラミックスの作製を試みた。

(2) h-BN (デンカ (株) 製, SGP, GP), グラフェンナノパウダー (イーエムジャパン (株) 製, G-13L) を h-BN: グラフェンナノパウダー = 99.5:0.5 の体積比で全粉体量が 300 cm^3 になるように機械的粒子複合化装置 (ノビルタ, ホソカワミクロン (株) 製) に投入し、機械的処理で複合粒子を得た。複合粒子の表面形態は電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) で観察した。また、複合粒子表面に被覆された多層グラフェンの結晶性はラマン分光スペクトルにて評価した。エポキシ樹脂 (jER807, 三菱化学 (株)) および硬化剤 (jER キュア 113, 三菱化学 (株)) に、調製した複合粒子を全体の 0~10vol% になるように添加して、混合および脱泡した。これをモールドに流し込みネオジム磁石にて 0.5T の磁場を印加しながら硬化させて h-BN/エポキシ樹脂複合材料を作製した。また、比較のために磁場を印加せずに硬化させた h-BN/エポキシ樹脂複合材料も作製した。

(3) 原料として、ガラスファイバー (セントラル硝子 (株) 製, EFH75-01) とナノグラフェンパウダー (イーエムジャパン (株) 製, G-13L) を体積比で 97:3 とし、機械的粒子複合化装置 (ホソカワミクロン (株) 製, ノビルタ) に投入した。機械的処理時の負荷は 1kW~5kW, 処理時間は 10 分として、多層グラフェン被覆ガラスファイバーを調製した。多層グラフェン被覆ガラスファイバー表面のグラフェンの結晶性 (G/D 比) をラマン分光法により評価するとともに、その形態を走査型電子顕微鏡にて観察した。次に、樹脂に対する多層グラフェン被覆ガラスファイバーの含有率が 30vol% となるように秤量し、エポキシ樹脂 (三菱化学 (株) 製, jER807) 中に加え、自転・公転ミキサーにて混練、脱泡処理した。

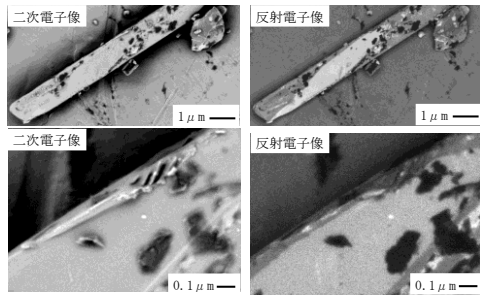


図1 多層グラフェン被覆β-Si₃N₄粒子の二次電子像と反射電子像

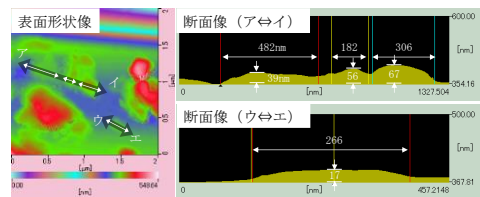


図2 多層グラフェン被覆β-Si₃N₄粒子の表面形状像と断面像

さらに、硬化剤（三菱化学(株)製、jER キュア 113）を所定量加え、同様の条件にて混練、脱泡処理した。得られたペーストを型に流し込み、0.5 テスラの磁気回路中に静置しながら硬化させた。硬化後のコンポジットの微構造を走査型電子顕微鏡で観察した。

4. 研究成果

(1) ①c 軸配向 Si₃N₄ バルク体の作製: 図1は、FE-SEM で観察された、合成した β-Si₃N₄ 粒子とナノグラフェンパウダーからなる複合粒子の二次電子像と反射電子像である。図1の組成像に示すように、柱状粒子の表面にコントラスト差が明確に観察され、グレーの領域には β-Si₃N₄ が露出し、黒い領域には多層グラフェンが被覆していると考えられる。より表面の細部に着目すると、二次電子像から、β-Si₃N₄ 粒子表面に被覆されたフレーク状粒子の端部が剥離している様子が観察された。このフレーク状粒子は、被覆された多層グラフェンと考えられる。しかしながら、剥離部を反射電子像で観察すると、β-Si₃N₄ が露出していると考えられるグレーの領域とのコントラスト差は見られなかった。これは、さまざまな厚さの多層グラフェンが柱状 β-Si₃N₄ 表面全体に被覆されていることが示唆している。そこで被覆粒子の存在形態を明らかにするために、複合粒子表面をSPMで観察した(図2)。その結果、被覆粒子の側長は200-500nm、厚さは20-70nmであることがわかった。原料に用いたグラフェンナノパウダーは、カタログ値で平均側長が数μm、平均厚さが60nmであることから、機械的処理中に多層グラフェンの破壊と剥離を繰り返しながら β-Si₃N₄ 粒子表面に被覆されたと考え

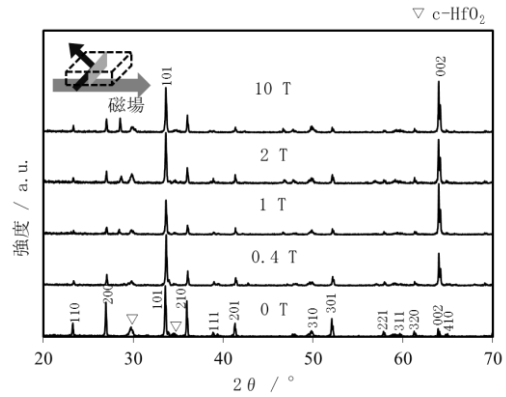


図3 焼結体のXRDパターン

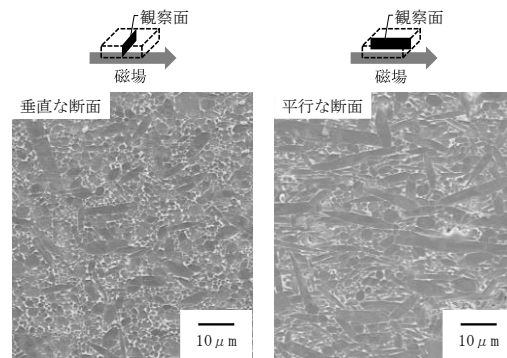


図4 焼結体の微構造 (1T 中成形)

られる。ラマン分光により、複合粒子表面の多層グラフェンの G/D 比を評価したところ、原料と同等の良好な G/D 比を示した。得られた複合粒子を、配向構造形成のための種粒子とし、10wt%添加した分散スラリーをプラスチック型に入れ、型の厚さ方向に対して垂直な方向に0.4-10Tの静磁場を印加し、自然乾燥させ成形体を得た。得られた成形体を0.9MPaのN₂中1900°Cで6h焼成した。図3に、各磁束密度を印加して成形後、焼成した焼結体のXRDパターンを示す。測定面は、磁場印加方向に対して垂直な断面である。図3から、いずれの試料も(002)面のピーク強度が高く、(hk0)面に由来する他のピーク強度が減少しており、c 軸配向していることがわかった。特に、市販のネオジム磁石級の0.4Tという低磁場でc 軸配向 Si₃N₄ を作製出来たことは世界初である。また、低磁場でもc 軸配向性を示していることから、被覆された多層グラフェンの磁気異方性の寄与によって、磁場中での乾燥成形プロセスで、β-Si₃N₄ 粒子がスラリー中で磁場安定位置まで回転運動し、配向したと考えられる。図4は1Tの磁束密度を印加して成形し、焼成して得られた焼結体の微構造(プラズマエッチング面)である。図4に示すように、磁場印加方向に対して垂直な断面と平行な断面とで異なる構造が観察され、特に、平行な断面においては、柱状に粒成長した粒子が磁場印加方向と平行に配向した構造が観察された。また、c 軸配向方向で100 W/m²・K、これに垂直な方向で64

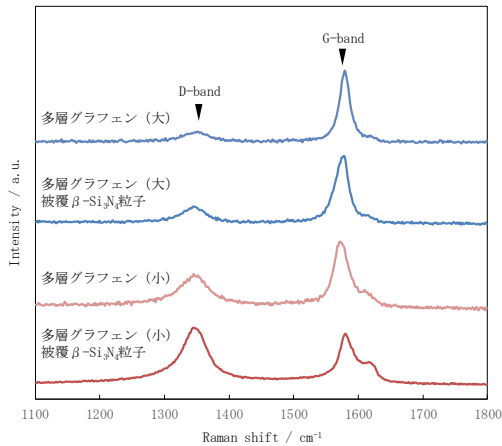


図5 多層グラフェン被覆 β - Si_3N_4 粒子のラマンスペクトル

$\text{W/m}\cdot\text{K}$ と熱伝導率異方性を示した。無配向試料では方向によらず $77 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ だった。以上から、機械的処理によって多層グラフェン被覆 β - Si_3N_4 粒子の作製と磁場中配向、これを用いた c 軸配向 Si_3N_4 バルクセラミックスの作製が達成できた。

② c 軸配向 Si_3N_4 基板の連続生産に向けた粉体最適化：テープ成形プロセスにおける厚さ方向への c 軸配向化のために、①と同様のスラリーを用いて、厚さ方向へ静磁場を印加しながら乾燥成形、焼成を行ったところ、配向構造をもつ焼結体が得られなかった。これは、他の原料粉の粒子径と比較して、多層グラフェン被覆 β - Si_3N_4 粒子が大きく、乾燥成形中に沈降してしまったためと考えられる。これを解決するために、より微細な β - Si_3N_4 粒子（平均長軸径 $1.1\mu\text{m}$ 、平均短軸径 $0.5\mu\text{m}$ ）を合成し、同様に多層グラフェン複合化を試みたものの、複合粒子の G/D 比は低く、 c 軸配向しなかった。このことから、良好な G/D 比の多層グラフェン被覆 β - Si_3N_4 粒子を合成するために、多層グラフェンの粒子径と機械的処理後の G/D 比の関係を明らかにすることを試みた。図5は、微細な β - Si_3N_4 粒子に対して粒子径の異なる多層グラフェンを被覆した複合粒子のラマンスペクトルである。図5より、粒子径の大きな多層グラフェンを被覆した複合粒子の方が良好な G/D 比を維持していることがわかった。また、これらの複合粒子を用いて Si_3N_4 バルクセラミックスを作製したところ、良好な G/D 比を維持した複合粒子を種粒子とした方が高い c 軸配向性を示すことがわかった。G/D 比が高いということは、炭素六員環構造が維持されていることを意味し、炭素六員環の sp^2 混成軌道と π 結合からなる p 軌道を回る π 電子の軌道運動に起因した軌道反磁性の影響が支配的となるので、複合化処理後も、多層グラフェンの巨大な反磁性磁化率異方性の寄与が大きくなり、良好な配向性を示したと考えられる。他方、シート成形用のスラリーの最適化を行い、緻密化

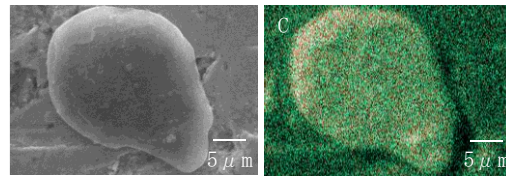


図6 多層グラフェン被覆 BN の粒子形態

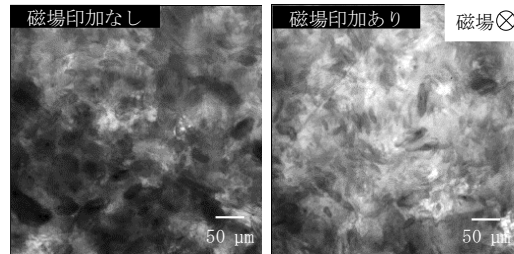


図7 赤外線顕微鏡で観察した h-BN 樹脂コンポジットの内部構造

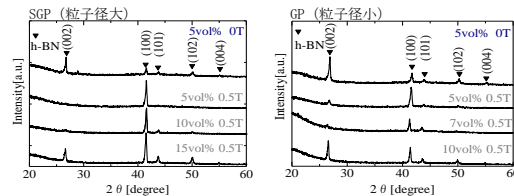


図8 h-BN 樹脂コンポジットの XRD パターン

まで達成したが、 c 軸配向化は未達である。シート成形用スラリーは、シートの強度と可撓性を発現させるために、通常、バインダーや可塑剤といった多くの有機系添加物を加えるため、バルクセラミックスを作製するためのスラリーと比べ、粘度は大幅に高くなる。また、シート化により乾燥までの時間は早くなる。したがって、粘度が高くなったことで複合粒子の配向が完了するまでの時間が長くなり、さらに乾燥時間が短くなったことで、配向が十分に行われなかったためと考えられる。配向速度を上げるためには、より大きな $\Delta\chi$ を付与するか、スラリー粘度を下げるか、乾燥時間を長くする必要があり、これらは今後の検討課題である。

(2) 粒子径の異なる h-BN に対して、 Si_3N_4 と同様に多層グラフェンを被覆し、樹脂中での配向制御を試みた。図6は、機械的処理で h-BN (SGP, 粒子径大) に対して多層グラフェンを被覆した複合粒子の形態である。原料の h-BN 板状粒子の形態は残存しており、板状粒子の表面には、微小な凹凸が確認された。また、EDS による元素マッピングで粒子表面上に炭素の信号が強く現れていることから h-BN 粒子上に多層グラフェンが被覆していることが示唆された。図7は赤外線顕微鏡で観察された、多層グラフェン被覆 h-BN 粒子を 5vol% 分散させた樹脂の内部構造である。磁場中で硬化させた試料では板状の h-BN の端面が多く観察され、配向構造を形成していることがわかった。図8は、粒径の異なる h-BN

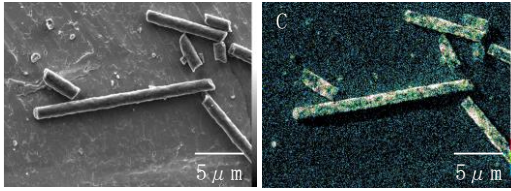


図9 多層グラフェン被覆 GF の粒子形態

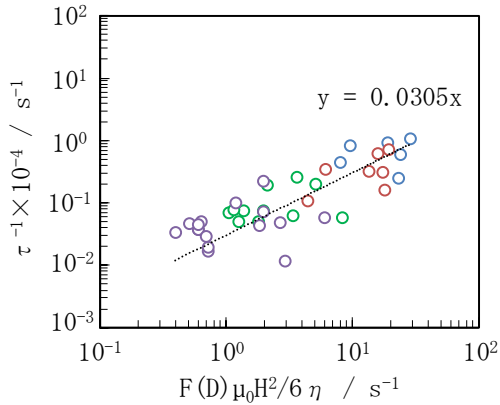


図10 多層グラフェン被覆 GF の配向挙動観察から得られた実験値（配向速度 τ^{-1} ）と理論関数 $(F(D)\mu_0H^2/6\eta)$ のフィッティング

粒子が各濃度で分散した磁場中硬化樹脂の XRD パターンである。測定面は磁場印加方向に対して垂直な面である。図8より、固体含有率が低く、粒子径が大きいかほど高度に a 軸配向することがわかった。

(3) 図9は5kWで処理した多層グラフェン被覆 GF の SEM 写真である。原料 GF の形態は維持されており、機械的処理前はフラットだった GF 表面に微細な粒子が緻密に被覆されていることがわかる。ここで、柱状粒子の磁場中配向モデルにおいて、Kimura らの報告によれば、粒子形状を回転楕円体で近似した場合、配向速度 $\tau^{-1}[\text{s}^{-1}]$ と粒子形状因子 $F(D)[-]$ 、溶媒の粘度 $\eta[\text{Pa}\cdot\text{s}]$ の関係は $\tau^{-1} = \Delta\chi (F(D)\mu_0H^2/6\eta)$ 表すことができる。ここで、 D は粒子のアスペクト比である。上式より、異なる粘度の溶媒中における配向挙動観察から配向速度 τ^{-1} と理論関数値 $(F(D)\mu_0H^2/6\eta)$ をプロットすれば、傾きから GF の配向に寄与する本質的な $\Delta\chi$ の大きさ見積もることができる。図10にその結果を示す。おおむね直線関係がみられ、傾きから、多層グラフェン被覆 GF の配向に寄与する本質的な $\Delta\chi$ の大きさは、 3.1×10^{-6} と見積もられた。この値は、報告されているグラファイトの $\Delta\chi$ と原料の仕込み組成から見積もられる計算値 ($\Delta\chi = 10 \times 10^{-6}$) とオーダーで一致したことから、被覆された多層グラフェンの $\Delta\chi$ の寄与で配向したことがわかった。

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1件)

1. T. Takahashi, M. Sado, J. Tatami, M. Iijima, S. Inagaki, Y. Kubota, I. Yamamoto, S. Tanaka, Fabrication of c-axis oriented Si_3N_4 ceramics using multilayered-graphene-coated $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ seeds and their orientation in an innovative low magnetic field, Adv. Pow. Tech., 27 [5], 2005-2011, 2016

[学会発表] (計32件)

1. 高橋 拓実, 多々見 純一, 多層グラフェン被覆ガラスファイバーの磁場中配向挙動, 日本セラミックス協会 2017 年年会, 東京, 2017 年 3 月 17 日
2. Takuma Takahashi, Mariko Sado, Nanako Sugimoto, Junichi Tatami, Motoyuki Iijima, Innovative low magnetic field orientation process for c-axis oriented Si_3N_4 ceramics by using multilayered-graphene coated $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ particles, MS&T2016, ソルトレイクシティ (カナダ), 2016 年 10 月 26 日
3. Takuma Takahashi, Nanako Sugimoto, Mariko Sado, Junichi Tatami, Motoyuki Iijima, Fabrication of c-axis oriented Si_3N_4 ceramics by applying an innovative low magnetic field, ISASC 2016, 釜山 (韓国), 2016 年 9 月 26 日
4. 高橋 拓実, 多々見 純一, 多層グラフェン被覆したガラスファイバーの低磁場配向, 第5回日本セラミックス協会バルクセラミックス若手セミナー, 岐阜, 2016 年 9 月 23 日
5. Takuma Takahashi, Nanako Sugimoto, Mariko Sado, Junichi Tatami, Motoyuki Iijima, Orientation of graphene coating particles using an innovative low magnetic field, HTC MC 9 / GF MAT 2016, トロント (カナダ), 2016 年 6 月 29 日
6. 高橋 拓実, 高熱伝導率化のための c 軸配向窒化ケイ素セラミックスの開発, サイエンス&テクノロジーセミナー,

東京, 2016年6月20日

7. Takuma Takahashi, Mariko Sado, Nanako Sugimoto, Junichi Tatami, Motoyuki Iijima, Innomative low magnetic field orientation process using multilayered-graphene coated β - Si_3N_4 seed particles for fabrication of c-axis oriented Si_3N_4 ceramics, 7th International Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Fields, プロビデンス (米国), 2016年6月17日
8. 高橋 拓実, 多々見 純一, 多層グラフェン被覆したガラスファイバーの低磁場配向, 粉体工学会 2016年度春季研究発表会, 京都, 2016年5月17日
9. 高橋 拓実, 杉本 奈菜子, 多々見 純一, 飯島 志行, 田中 諭, 磁化率異方性付与複合粒子を用いた革新的低磁場による結晶配向セラミックスの開発, 第3回粉体材料設計研究会講演会「粉体を利用した材料の構造制御とその利用」, 横浜国立大学, 2015年12月
10. Takuma Takahashi, Junichi Tatami, Nanako sugimoto, Motoyuki Iijima, Fabrication of c-axis oriented Si_3N_4 ceramics in a low and static magnetic field using graphene coated β - Si_3N_4 seeds, The 11th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies, 済州 (韓国), Aug., 2015

その他

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計3件)

名称: 結晶配向セラミックスの製造方法、結晶配向セラミックス、半導体素子
発明者: 高橋 拓実, 多々見 純一, 杉本 奈菜子
権利者: 同上

種類: 特許
番号: 特願 2015-043862
出願年月日: 2016年3月4日
国内外の別: 国外

名称: 配向ファイラー樹脂複合体の製造方法
発明者: 高橋 拓実, 多々見 純一
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特願 2016-038329
出願年月日: 2016年2月29日
国内外の別: 国内

名称: 結晶配向セラミックスの製造方法、結晶配向セラミックス、半導体素子
発明者: 高橋 拓実, 多々見 純一, 杉本 奈菜子
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特願 2015-043862
出願年月日: 2015年3月5日
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]

6. 研究組織
(1) 研究代表者
高橋 拓実 (TAKAHASHI, Takuma)
公益財団法人神奈川科学技術アカデミー・多々見 G・研究員
研究者番号: 30715991

(2) 研究分担者 ()

研究者番号:

(3) 連携研究者 ()

研究者番号:

(4) 研究協力者
多々見 純一 (TATAMI, Junichi)
飯島 志行 (Iijima, Motoyuki)
田中 諭 (TANAKA, Satoshi)