

中テーマ名：1－1：液相高機能微粒子合成技術の開発

中テーマリーダー(所属、役職、氏名)

同志社大学、教授、廣田 健

研究従事者(所属、役職、氏名)

コア研究室 廣田 健、吉永昌史、同志社大学 廣田 健、小宮山 卓、中口祐介、下山貴史、

大阪大学接合科学研究所 桐原聰秀

京都府中小企業技術センター 中西貞博、中村知彦、矢野秀樹、宮内宏哉

研究の概要、新規性及び目標

①研究の概要

電気・磁気・触媒等の多様な特性を示すペロブスカイト型 CaMnO_3 関連化合物ならびにスピネル型フェライト化合物の MgFe_2O_4 および $(\text{MnZn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 等の酸化物粉体を、粒度分布が狭く、均質な組成と安定した結晶構造を有し、量産性・特性再現性にも優れた液相中での粉体合成法の一種であるクエン酸ゲル法で調製する技術を開発し、その微粒子粉体の特性と調製条件の関係を解明する。

機能の宝庫と言われながら、未開拓な分野を残している金属間化合物、窒化物、ケイ化物、炭化物等の高融点非酸化物粉体を、高温活性な液相場を利用して、省エネルギーな方法でかつ短時間に合成・調製する技術を開発し、その合成および調製条件と粉体特性やバルク体の特性との関係を解明する。

また、複合材料について、微粒子とそのマトリックスとの界面状態を、粉体調製の条件と関連づけて調べる。

②研究の独自性・新規性

ジルーゲル法の一種であるアルコキシド法（非水溶性溶液を使用）や、水溶性のヒドラジン一水和物を用いた液相法により各種酸化物微粒子粉体を調製し、その粉体特性と焼結体の電気・磁気・触媒・機械的特性を関連づけてきた実績と、高融点化合物の高い生成エントロピーを有効に活用した、自己燃焼合成時の高温活性な液相場を利用した新規非酸化物物質の多くの合成経験を研究背景に、無機化合物粉体や焼結体作製分野に独自の研究拠点を生み出している。

その培われた研究土壤から、多様なアイデア・工夫により新しい微粒子粉体や、この微粒子粉体を基礎として構築した新規性の高いバルク体を創製している。その一つは、クエン酸ゲル法を活用したペロブスカイト系化合物であり、これは従来、ヒドラジン一水和物を用いた液相法で調製したCrを含む各種ペロブスカイト化合物をさらに発展させたものである。このクエン酸ゲル法によるスピネル型フェライト微粒子粉体の調製は、今までに報告例が無い。また、高温活性な液相場を利用した金属チタンの窒化物の合成について、反応ガスの N_2 を一部 H_2 に置き換えることにより微細粒子のAlN粉体の合成に成功した。これは特筆に値するものである。

③研究の目標(各フェーズ毎に数値目標等をあげ、具体的に)

フェーズ I :

- ・ペロブスカイト化合物について、焼結密度98%以上、ネール温度 $T_N \geq 130^\circ \text{ K}$ で、反強磁性相の高温度領域での保持を確立
- ・スピネル化合物について、 MgFe_2O_4 フェライトのFeサイトへのMn添加効果の確認
 $(\text{MnZn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ フェライトの固相法、共沈法による粉体の調製技術の確立
- ・高温活性な液相場について、AlN微粒子の低コスト窒化燃焼合成法の確立

フェーズ II :

- ・ペロブスカイト化合物について、 Ca_2MnO_4 系粉体も調製し、焼結体等の特性評価の実施
- ・スピネル化合物については、 MgFe_2O_4 フェライトのバルク体およびシート体の作製、 $(\text{MnZn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ではシート体の作製と特性評価の実施
- ・高温活性な液相場について、AlN微粒子の生産用プロセスの開発

研究の進め方及び進捗状況(目標と対比して)

ペロブスカイト化合物およびスピネルフェライトについて、多種多様な組成を持つ微粒子粉体の調製法や粉体特性評価方法を確立した。AlNについては、本プロジェクト開始当初は阪大独自に研究開発を行ったが、途中から㈱イスマンジェイが参加することにより、AlNナノロッドの商品化段階にまで漕ぎ着けた。また、当該ナノAlN微粒子は㈱京写および㈱互応化学により電子回路放熱基板へ実用化の検討段階に入っている。

主な成果

- 具体的な成果内容:
- 1.ペロブスカイト型化合物について、 $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.8$)組成の粉体について電気・磁気特性を確認した。
 - 2.スピネル型化合物について、 MgFe_2O_4 フェライトにおける高磁気特性を示す新規組成を発見し、クエン酸ゲル法による微粒子粉体の合成に成功した。
 3. $(\text{MnZn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ フェライトについて、固相反応による粉体調製ではあるが、低温焼結により高い透磁率を達成した。
 - 4.高温活性な液相場について、AlN微粒子の低コスト窒化燃焼合成法を確立し、サイアロンセラミックス製ベーリングとして商品化した。
 - 5.砥粒の表面を化学的に処理することで、フェノール樹脂とのねれ性を向上させることに成功した。
 - 6.合成ナノ粒子を用いたペーストを作製し、評価した。
 - 7.種々の銅微粒子の析出実験を実施し、その生成過程を解析し、特定の銅化合物、溶媒、還元剤を使用することで、一次粒子径100 nm以下の銅微粒子を効率よく得る条件を見出した。

特許件数:5件

論文数:37件

口頭発表件数:37件

研究成果に関する評価

1 国内外における水準との対比

ペロブスカイト型化合物粉体のクエン酸ゲル法による調製に関しては、研究内容を海外一流専門誌に掲載済みであり、研究水準は一流と判断している。一方、スピネル型フェライトについては、従来から日本の研究・技術が最先端であるが、その中にあって、先頭集団を形成する内容と確信する。

高温活性な液相場での金属間化合物や窒化物、ケイ化物、炭化物等の合成・調製に関しては、従来は、ロシア、米国、日本での研究が多く、現在も、多くのセラミックスがこれらの国で合成されている。我々の研究は、既に商品化を行い、海外一流専門誌に研究成果が投稿・掲載されており、研究水準は十分高いと考えている。

2 実用化に向けた波及効果

CaMnO_3 系のペロブスカイト型化合物については、直ちにこれと言った実用化に向けた研究成果が出ていないが、スピネル型フェライトについては、低温焼結や、高電気抵抗でかつ高磁気特性を示す特性が発見されたことから、実用化への糸口が掴めたと思われる。高温活性な液相場での粉体合成では、AlN微粒子の低コスト窒化燃焼合成法を見いだし商品化を完了した。

残された課題と対応方針について

- 1.ペロブスカイト型化合物については、熱電材料として必要な特性である「ゼーベック係数が高い組成」を発見したので、デバイスの熱電素子としての更なる電気・熱特性の改善が必要であり、その検討を行う。
- 2.スピネル型化合物については、 $(\text{MnZn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体と同時焼結可能でかつフェライトの特性を劣化させない絶縁材料の最適化を図り、小型・低背化を特徴とする製品を創出する。
- 3.高温活性な液相場で調製された AlN 微粒子については、
と共同研究を継続し開発を進め
る。アルミニウムナイトライド微粒子の合成に関しては、公的研究助成による外部資金の導入も視野に入れながら、
および
との共同研究を継続し開発を進める。

	J S T 負担分 (百万円)							地域負担分 (百万円)							合 計
	H 15	H 16	H 17	H 18	H 19	H 20	小計	H 15	H 16	H 17	H 18	H 19	H 20	小計	
人件費															
設備費															
その他研究費 (消耗品費、 材料費等)															

[様式6]

旅費													
その他													
小計													

代表的な設備名と仕様〔既存（事業開始前）の設備含む〕

J S T負担による設備：

- ①走査電子顕微鏡、②酸素・窒素分析装置、③エネルギー分散型X線分析装置、④磁気特性測定システム、
⑤雰囲気電気炉、⑥クリスタルカッター、⑦示差熱測定装置

地域負担による設備：