

科学技術庁

金属材料技術研究所

金属薄膜中の原子移動／

有機スズ化合物の状態分析法／

希土類ペロブスカイト型単結晶

表面自由エネルギーの低下に駆動される金属薄膜中の原子移動

—— 超清浄真空空間における新材料創製へ ——

気圧 10^{-10} Pa 以下のような超清浄真空空間では、1秒間に表面に入射する気体分子の数は、表面にある固体原子1個あたり百万分の1個以下にまで低減する。したがって、気体分子が吸着していない清浄な金属表面を長時間にわたって保持することができる。超清浄真空空間のように清浄な金属表面が保たれた環境では、吸着の影響を排して、金属の種類による表面自由エネルギーの違いを直接に反映した特異な現象が観測でき、それを利用して従来にはない材料を創製することができると期待される。

当研究所では、金属基板上に別の金属を蒸着して真空中で加熱すると、基板金属原子が金属間化合物を生成することなく高速で薄膜中を拡散して薄膜表面に偏析する場面があることを見いだした。この現象はどのような基板と薄膜の金属の組み合わせでも起こる訳ではなくて、薄膜金属の表面および粒界へ基板金属原子が偏析することにより表面自由エネルギーが低下する場合に起こり、この低下が偏析の駆動力となっている。薄膜表面に偏析した基板金属原子は、一定の飽和濃度に達する。図1に示したのは、ニオブ膜をチタン基板上に蒸着後加熱してチ

タンがニオブ膜表面に現れた試料の深さ方向組成分布で、チタンはニオブ膜の表面付近にのみ存在している。一方、飽和に達した表面組成を外部から壊しても、再加熱により容易に元の組成を回復するという、組成再生性があることが判明した。また、偏析した基板金属原子は表面から深さ1原子層～数nm程度に存在している。

このように超清浄空間では、清浄金属の表面自由エネルギーの低下を駆動力とする原子の移動を利用して、原子オーダーから数nmレベルの組成構造を持つ材料を創製することができる。この材料の性質として、表面組成の安定性に加えて、表面偏析により仕事関数（材料表面から電子を外へ引き出すのに要するエネルギー）が低下する場合には、電界により容易かつ安定して電子を放出させ得る電界放出型電子源としての応用が期待できる。電界放出型の電子源は、エネルギー幅が狭く高輝度の電子線が得られることから、高分解能の電子顕微鏡や分析用の電子銃などに応用されている。上記の創製材料は、この用途の他に、環境からの酸素分子などの吸着により電界放出電流が大きく変化することを利用して、環境応答センサーなどへの応用も期待できる。

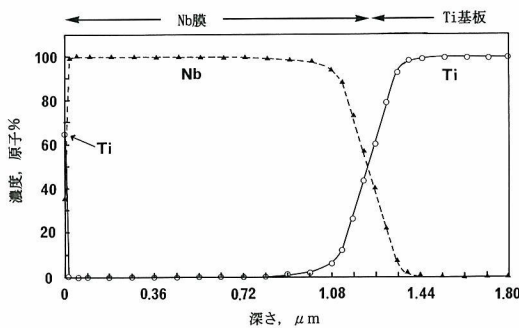


図1 ニオブ膜をチタン基板上に蒸着後加熱して、チタンがニオブ膜表面に現れた試料の深さ方向組成分布

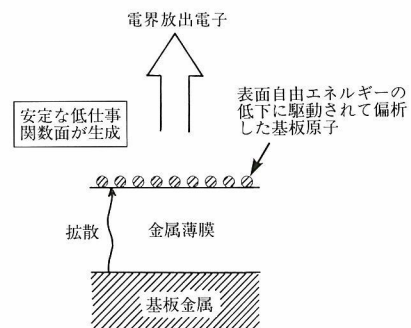


図2 基板原子が薄膜表面に偏析する現象を利用した電界放出電子源の模式図

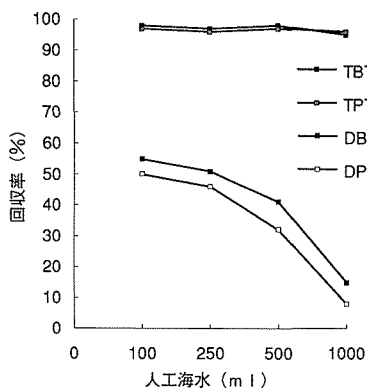
海水中有機スズ化合物の状態分析法を開発

— 超微量有機スズ化合物を固相抽出 —

1974年フランス Arcachon 湾においてカキの石灰化異常が発見され、続いて異常カキの発生(1978~1980)、生産量の激減(1980~1981)が起こり、有機スズ化合物汚染が社会経済問題化した。トリブチル系およびトリフェニル系有機スズ化合物が船底塗料や漁網防汚剤などに広く用いられているが、水棲生物に対して極めて毒性が強く、かつ、ppt レベル (海水1ml 中数 10^{-12} g) の低濃度でも魚介類に蓄積されるので、海水、底質土および魚介類の汚染実態調査のための信頼性の高い高感度形態別定量法の開発が必要とされている。これら3置換体(トリ体)有機スズ化合物は自然界において紫外線や微生物により3個のブチル基やフェニル基が1つずつ取れ、2置換体(ジ体)、1置換体(モノ体)、最終的に無機スズにまで分解される。毒性の観点からはトリ体のトリブチルスズ(TBT)とトリフェニルスズ(TPT)が最も問題となる。

各有機スズ化合物の含有量は非常に微量なため、形態別定量をする前に分離濃縮が必要となる。分離濃縮法としては通常、ヘキサン、ベンゼン、ジクロロメタン等の有機溶媒による抽出法が行われている。例えば、海水1000mlを有機溶媒100mlで溶媒抽出し、有機溶媒を5ml以下まで蒸発濃縮する。したがって、分析操作が煩雑であるばかりでなく、有機溶媒による環境汚染が問題になる。一方、固相抽出法の研究は未だ少ないが、本法は有機溶媒抽出法と比較して、1)濃縮係数がより高い、2)バッチ方式による多数試料の処理が可能、3)分析操作のオンラインによる自動化が可能、4)野外採取試料への応用が可能、5)分析操作の習熟の必要性が少ない、6)環境汚染の恐れはより低い、等の利点がある。

本研究においては、有機スズの固相抽出に適した新吸着剤を開発し、それを海水からのTBTとTPTの固相抽出に適用した。固相吸着剤はスチレン誘導体とメタク



有機スズ化合物添加量: $1\mu\text{g}$

図 バッチ法における海水量の影響

リル酸のエステル重合体で、固相吸着剤の前処理条件、有機スズの固相抽出条件、洗浄法、溶出法等について詳細に研究した結果、僅か固相吸着剤500mgの使用により多量の海水から超微量有機スズ化合物の分

離濃縮が可能となった。

操作法としてカートリッジ法(A法)とバッチ法(B法)の2方法を開発した。前者は固相吸着剤500mgを充填したカートリッジを使用する。海水試料に同量のメタノールを加え、塩酸でpH(水素イオン指数)を約0.5に調節し、流速4~5ml/minでカートリッジに流して、有機スズ化合物を吸着させる。バッチ法(B法)は海水試料を固相吸着剤500mg(メタノール10ml中に懸濁)とともに分液漏斗に入れ、5分間振り混ぜて固相吸着剤に有機スズ化合物を吸着させた後、流速50ml/minで8mlの容器中に固相吸着剤を集める。A法、B法ともに、固相吸着剤からの有機スズ化合物の溶出は、僅かメタノール5mlの使用で可能である。溶出液はアルゴンガスを吹きつけて0.5mlに濃縮し、超純水を加えて1.0mlとする。そのうちの $100\mu\text{l}$ を液体クロマトグラフ(LC)装置に注入し、LCにICP(高周波誘導結合プラズマ)質量分析装置を組み合わせた分析法で、形態別に定量する。

試料量を変えて測定した有機スズ化合物の回収率は、A法では海水200mlまでは良好であるが、それ以上では低下する。B法によるTBT、TPT、ジブチルスズ(DBT)、ジフェニルスズ(DPT)の回収率は図の通りである。1000ml以上の場合のTBTとTPTの回収率は表に示した。A法、B法ともに回収率が低下しても、繰り返し精度(相対標準偏差)が4~5%以内と良好なので、海水試料量に合わせた検量線を作成すれば、A法では1000ml、B法では3000mlの海水の分析も可能である。A法の流速は4~5ml/minで海水200mlの処理に約90分要するが、処理の自動化が可能である。B法では約10倍の50ml/minでカートリッジに流すことができ、海水1000mlの処理時間が約20分と大幅に短縮できる。海水1000mlを使用し、LC/ICP質量分析法で形態別に定量した場合、検出限界はA法でTPTが 25ng/l 、TBTが 10ng/l であり、B法ではTPTが 4ng/l 、TBTが 3ng/l である。

本固相抽出法は他の定量法(ガスクロマトグラフ法等)

表 バッチ法による海水量と回収率

有機スズ化合物	海水量 ml	定量値 ng	回収率 %
T P T	1000	188	94
	2000	140	70
	3000	94	47
T B T	1000	192	96
	2000	144	72
	3000	96	48

有機スズ化合物添加量: 200ng

への適用も可能であるなど、汎用性があり、従来法に比較して操作の簡便性と迅速性に優れ、分析法自体が環境汚染を引き起こさない等の多くの利点を有している。

希土類ペロブスカイト型単結晶を育成

—新しい磁気冷凍用材料として有望—

液体ヘリウム（温度4.2K）や超流動ヘリウム（1.8K）を効率よく生成するためには、気体の圧縮・膨張を利用した気体冷凍よりも、磁性体の磁気スピンの整列・擾乱を利用した磁気冷凍のほうが原理的に効率が高いことが知られている。従来研究されてきた4.2Kから15Kまでの温度領域における磁気冷凍システムには、 $Gd_3Ga_5O_{12}$ 、 $Dy_3Al_5O_{12}$ 等の、ガーネット型構造を持つ化合物の単結晶が磁性体作業物質として使われてきた。しかし、理論的研究から、ガーネット型化合物よりも $RAIO_3$ （R=希土類元素）等のペロブスカイト型化合物のほうが、高温側の特性を上げることができ、4.2Kから20Kまでの温度領域において適した材料であることが指摘されている。ガーネット型化合物の単結晶は、すでに固体レーザー

素子や磁気バブルメモリー基板材料としての実績を持ち、その単結晶合成・育成技術が確立されている。しかし、ペロブスカイト型化合物の単結晶は工業的に実用化されている例がなく、合成・育成技術は未確立である。今回、東北大金研との共同研究を行い、従来では困難とされてきた希土類ペロブスカイト型化合物単結晶の合成・育成をチョクラルスキー法（回転する種結晶を原料融液の表面に浸し、引き上げる）によって成功し、現在、その磁性体作業物質としての特性を調べている。

磁性体の磁気冷凍特性は、主として磁界を加えた時の磁気エントロピー変化（減少）で評価される。今回合成・育成に成功した3種の $RAIO_3$ （R=Dy, Ho, Er）単結晶を用い、結晶のc-軸方向に種々の強さの磁界をかけ、磁気エントロピー変化をSQUID（超伝導量子干渉磁束計）によって測定した。図1はその結果を示している。これらのうちで $ErAlO_3$ は、測定温度範囲において磁界の増加にともなう磁気エントロピー変化が大きく、最も有望な材料と考えられる。図2は50kOeの磁界をかけた時の $ErAlO_3$ の磁気エントロピー変化を示している。比較のために $Gd_3Ga_5O_{12}$ および $Dy_3Al_5O_{12}$ の測定結果も掲げた。この図を見て明らかのように、3Kから19Kまでの温度領域において $ErAlO_3$ がより大きな磁気エントロピー変化を示す。

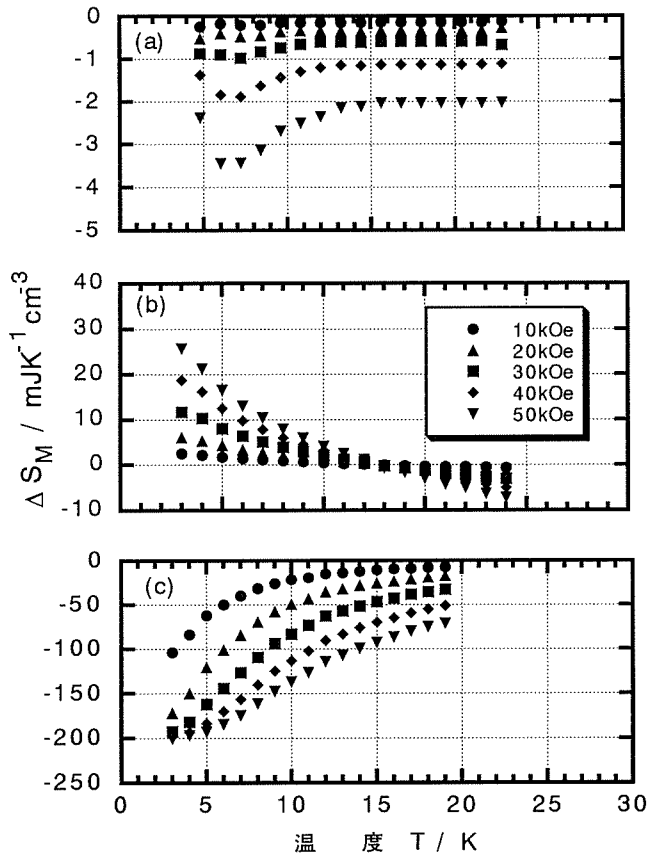


図1 ペロブスカイト単結晶の、エントロピー変化 ΔS_M の温度依存性。c-軸方向に種々の磁界をかけて測定 (a) $DyAlO_3$, (b) $HoAlO_3$, (c) $ErAlO_3$

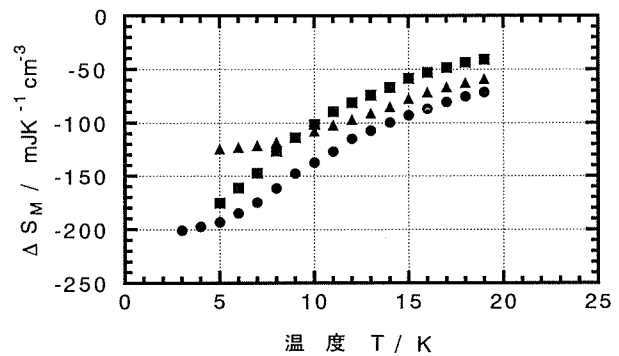


図2 50kOeの磁界中における $ErAlO_3$ (●), $Dy_3Al_5O_{12}$ (■), $Gd_3Ga_5O_{12}$ (▲) 単結晶の磁気エントロピー変化 ΔS_M の温度依存性。 $ErAlO_3$ はc-軸方向に、 $Dy_3Al_5O_{12}$ および $Gd_3Ga_5O_{12}$ は<111>方向に磁界をかけて測定

海外での研究発表（1994年10—12月分）

TMS秋季学会（10月2日～10月6日，アメリカ・シカゴ）

- 1) Microstructure and Formation Mechanism of ϵ Martensite in an Fe-Mn-Si-Ni-Cr Shape Memory Alloy.
大塚秀幸，菊池武丞児，梶原節夫，石原只雄，長井 寿

Materials for Advanced Power Engineering（10月3日～10月6日，ベルギー・リエージュ）

- 1) High Temperature Tensile Properties of a Series of Nickel-base Superalloys on a γ/γ' Tie-line.
呂 芳一，小泉 裕，原田広史

応用超伝導会議（10月16日～10月21日，アメリカ・ボストン）

- 1) Improvement of Superconducting Characteristics of a $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x/\text{Ag}$ Thick Film by Controlling Microstructure under Reduced O_2 Atmosphere.
熊倉浩明，戸叶一正，他2名
- 2) Development of Superconducting Magnets Using Bi-2212/Ag Tapes.
北口 仁，熊倉浩明，戸叶一正，前田 弘，他6名
- 3) Improved J_c Properties of Bi2223 Tapes Made Using AgCu Alloy-sheath Doped with Ti or Au.
前田 弘，田中吉秋，松本文明，他1名
- 4) Magnetic Properties and Microstructure of V_3Si Multifilamentary Superconductors.
竹内孝夫，伊藤喜久男，飯嶋安男，小菅通雄，井上 廉，前田 弘
- 5) Japanese Intercomparison on Critical Current Measurement of Bi-2212 Ag-Sheathed Tape.
伊藤喜久男，湯山道也，和田 仁，他1名
- 6) Report on the Second VAMAS AC Loss Round Robin — Magnetization Measurement of Low-Frequency Hysteretic Loss.
伊藤喜久男，和田 仁，他2名
- 7) The VAMAS Intercomparison on the Upper Critical Field Measurement in Nb-Ti Wire.
伊藤喜久男，他3名
- 8) Tensile Strain/Transverse Compressive Stress Effects in Bronze Processed Nb-Matrix Nb_3Sn Wires.
黒田恒生，和田 仁，他2名

国際低温材料会議（10月24日～10月26日，アメリカ・ホノルル）

- 1) VAMAS Tests on Composite Materials at Liquid Helium Temperature.
緒形俊夫
- 2) Microstructure and Superconducting Properties of Y-T (=Ni, Pd, Pt)-B-C System.
戸叶一正，藤井宏樹，有沢俊一，北口 仁，熊倉浩明，門脇和男，他1名
- 3) Fabrication and Performance Tests of Bi-2212 Pan-cake Coils.
熊倉浩明，藤井宏樹，北口 仁，戸叶一正，前田 弘，他2名
- 4) New High Field Magnets Developed at NRIM, Japan.
前田 弘，井上 廉
- 5) Critical Current Density and Microstructures of V_3Si Multifilamentary Superconductors.
竹内孝夫，飯嶋安男，小菅通雄，井上 廉，前田 弘，他1名

第41回米国真空協会シンポジウム（10月24日～10月28日，アメリカ・デンバー）

- 1) Electric States of Segregated Metal Atom on Metal Surfaces and Potential Use for Field Emitter.
吉武道子，吉原一紘
- 2) Real-time Investigation of DC Bias Effects on Ultra Thin Silicon Film Oxide Growth.

北島正弘, 中村一隆, 他 1 名

- 3) Resonantly Enhanced Multiphoton Ionization of SiO Desorbing from Si (111) in Reaction with O₂.
 中村一隆, 北島正弘

プラズマ物理国際会議 (10月31日~11月4日, ブラジル・イグアス)

- 1) Effects of DC Bias on Plasma Oxidation Rate of Solid Surface.
 北島正弘, 中村一隆, 他 2 名

IUMRS 国際会議 (12月19日~12月22日, 台湾・Hsinchu)

- 1) Recent Developments of High-T_c Superconducting Tapes and Coils at NRIM.
 前田 弘

◆特許速報◆

●出 願

発 明 の 名 称	出 願 日	出願番号	発 明 者 名
酸化物超電導線材及びその製造方法	6 . 9 .19	06-223112	戸叶一正, 熊倉浩明, 北口 仁, 他 5 名 (旭硝子株式会社, 日立電線株式会社との共同出願)
単結晶の製造方法	6 . 9 .29	06-234697	木村秀夫, 沼澤健則, 佐藤充典

◆短 信◆

●受 賞

精密測定技術振興財団高城賞

組織制御研究部 山本 重男

「加工における表面性状の改良に関する研究」により,
平成 6 年10月 1 日, 上記の賞を受けた。

「Y₂O₃ Dispersion Effect on Al₂O₃ Protective Coating Examined on the Basis of Five Models」により, 平成 6 年10月 8 日, 上記の賞を受けた。

日本鉄鋼協会澤村論文賞

損傷機構研究部 池田 雄二
所 長 新居 和嘉
第 1 研究グループ 矢田 雅規

日本金属学会奨励賞

第 4 研究グループ 吉武 道子
第 1 研究グループ 茂筑 高士

金属材料ならびに関連分野における新進の研究者として業績を挙げていることにより, 平成 6 年10月 8 日, 上記の賞を受けた。

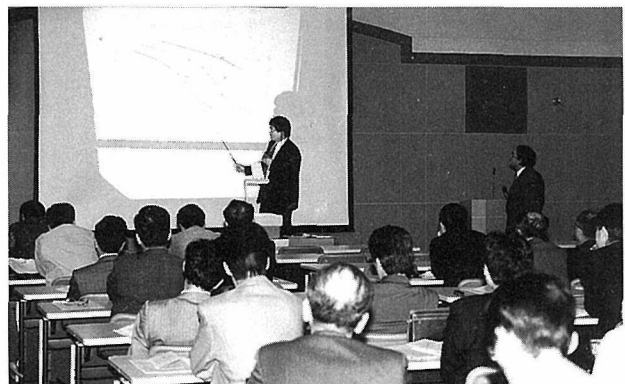
●海外出張

氏 名	所 属	期 間	行 先	用 務
篠原 嘉一	機能特性研究部	7 . 1 .18~ 8 . 1 .17	連合王国	金属間化合物基複合材料の強度特性に関する研究

平成 6 年度研究発表会を開催

当研究所の研究活動の一端を所外の方に紹介する定例の研究発表会を, 去る11月10日 (木) に, つくば第一会議室において開催した。

本年度は施設見学と, 「基盤材料における材料設計研究の最近の進展」を主題として 5 件の発表を行い, 盛会のうちに終了した。



[1994年金材技研ニュース主要題目一覧]

- No. 1 (通巻第421号)
新年のごあいさつ
燃焼合成法で製造した TiNi 形状記憶金属間化合物
有機導体 DCNQI-Cu 系の伝導電子の振舞いを解明
省合金化の材料設計指針を提唱
柴崎地区の建屋が完成
- No. 2 (通巻第422号)
特集 宇宙材料実験結果の報告
1. 化合物半導体の結晶成長実験
2. アルミニウム-鉛-ビスマス超電導線材の試作
3. 均質・高性能の Ti 基 TiC 分散合金を作製
4. 金-銀溶融金属対の相互拡散
5. 複合脱酸した鋼塊中の脱酸生成物
- No. 3 (通巻第423号)
高性能の銅-銀合金線材および板材の開発と応用
プラズマを用いた薄膜の結晶配向制御
熱電変換材料の電気伝導特性
- No. 4 (通巻第424号)
バイオマテリアル特別研究をスタート
微小電析粒子の特異な陽極溶解挙動
CCD カメラを利用した電子線回折強度の測定
- No. 5 (通巻第425号)
損傷を自己制御する構造材料
超電導コイルの高磁界発生記録を更新
X 線反射法による薄膜の厚さ精密計測技術の開発
- No. 6 (通巻第426号)
振動吸収性に優れた Mn 基合金を開発
NiTi 系の高比強度耐熱合金を開発
金属間化合物 TiAl 基合金の高温強度を改善
- No. 7 (通巻第427号)
同位体制御による材料の合成をめざして
磁性体微粒子のランダムな運動の直接観察
固体中の鉄超微粒子が示す新奇な磁性
- No. 8 (通巻第428号)
新しい材料研究所の始動にあたって
新しい金属系超電導体 Y-Pd-B-C の組成と構造
溶接継手のクリープ寿命予測法を開発
- No. 9 (通巻第429号)
超清浄環境下で試料を磁気浮上搬送
ジルコニアの拡散変態と無拡散変態
硫化処理した化合物半導体 GaAs の表面構造
極低温疲れ試験装置を液体ヘリウム温度で 1 万時間運
転
- No. 10 (通巻第430号)
超音波シミュレーションの新技术を開発
高温超伝導体に内在するジョセフソン接合とその応用
銀とヨウ素を原子層間に挿入したビスマス系超伝導体
- 特別号 (通巻第431号)
特集 金属材料技術研究所の外部評価
・金属材料技術研究所の外部評価について
・金材技研の外部評価を終えて
・金属材料技術研究所の外部評価報告書
・第一回外部評価作業を終えて
- No. 11 (通巻第432号)
高性能永久磁石の特性評価法を開発
フェライト系耐熱鋼の“クリープ基底強度”を支える
固溶強化
ホウ素系新超伝導体の薄膜化
- No. 12 (通巻第433号)
表面自由エネルギーの低下に駆動される金属薄膜中の
原子移動
海水中有機スズ化合物の状態分析法を開発
希土類ペロブスカイト型単結晶を育成

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所
〒305 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL (0298)53-1045(ダイヤルイン),
FAX (0298)53-1005

通巻 第433号
編集兼発行人 石井利和
問合せ先 企画室普及係
印刷所 前田印刷株式会社
茨城県つくば市東新井14-5
平成6年12月発行