

金材技研

科学技術庁

金属材料技術研究所

1997 No.10

ニュース

次世代ニッケル基単結晶超合金の開発／

ミリメートルサイズ単結晶の育成方法の開発／

次世代ナノデバイス創製のための独自技術開発／

次世代ニッケル基単結晶超合金の開発

— 耐用温度1060℃を達成、さらに1085℃へ —

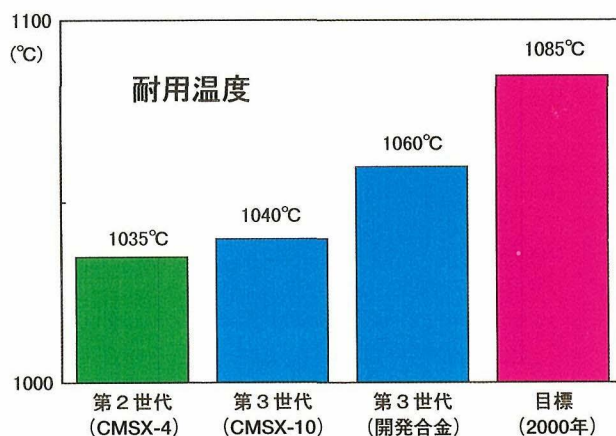
21世紀初頭にも予想される地球規模のエネルギー問題や気候温暖化問題への対応策の一つとして、化石燃料のより効率的な利用技術の確立が緊急に求められている。たとえば、火力発電の主流となりつつあるガスタービン発電の場合、熱効率は現在40%前後、計画中の最新の複合発電プラント（ガスタービン+蒸気タービン）でも約50%程度である。このように、貴重な化石燃料の実に半分以上は有効利用されないまま消費されているのが現状である。熱効率向上は燃焼温度の上昇により理論的には可能である。しかしそのためには耐熱性の優れたタービン回転翼（動翼）材が必要である。

現在用いられているニッケル基単結晶超合金の耐用温度を向上させるため、レニウムを多量（6重量%）に添加した第3世代の単結晶超合金が商用に開発されている。この合金はレニウムの効果により1000℃以下では高強度であるが、1000℃を越えるような高温になるとTCP相と呼ばれるレニウムを含む有害結晶を多量に生成して強度が低下する。このTCP相の生成量をできるだけ少なくするために、最高1365℃の高温で45時間以上の均質化熱処理を必要とするなど、製造コストも高くなっている。

先進耐熱材料研究グループでは、計算材料研究の成果を応用して、長時間組織安定性や製造性などの実用性に優れ、かつ耐用温度の向上した単結晶超合金を設計開発中である。合金設計プログラムや原子配置計算プログラムなどを用いて、これまでに、ニッケルをベースとして

コバルト、クロム、モリブデン、タングステン、アルミ、タンタル、ハフニウム、レニウムを添加したTMS-75合金、これにさらにイリジウムを添加したTMS-80合金などを設計開発した。

図は、商用の第2世代、第3世代単結晶合金と開発した合金の耐用温度を比較したものである。開発合金は、商用の第3世代合金に比べて耐用温度向上が20℃向上している。これらの開発合金は、1100℃で1000時間加熱しても有害相をほとんど生成しない。また、均質化熱処理も1320℃で5時間など、実用性に極めて優れている。今後、耐熱性をさらに向上させて、耐用温度1085℃以上の合金の開発を目指している。目標の合金が得られれば、ガスタービンの空冷動翼として用いることにより燃焼ガス温度を1500℃から1700℃へ約200℃向上させて、熱効率60%の複合発電も可能になるものと期待される。



ミリメートルサイズ単結晶の新しい育成方法を開発する

— 新しい波長変換単結晶の育成ができるものと期待される —

従来、融液からの単結晶育成には、バルク状単結晶では引き上げ法（Cz法）、浮遊帯溶融法（Fz法）などが用いられ、直径10-50mmの単結晶が育成されています。また、マイクロメートルオーダーの直径をもつファイバー状単結晶では、マイクロ引き上げ法、マイクロ引き下げ法、レーザー加熱引き上げ法などが用いられています。しかし、直径1-2mmのミリメートルサイズの単結晶を効率よく育成する方法はありません。ミリメートルサイズの単結晶では、育成したままの単結晶を、両端をカット・研磨するだけで光学デバイスに用いることができるという長所があり、効率の良い育成方法の開発が望まれているのです。金材研では、エネルギー変換材料の研究開発の過程で、新しいミリメートルサイズの単結晶育成方法を開発しました。これは、図1に示される原理によるもので、原料供給用の細いPtチューブ内に挿入した原料を、ハロゲンランプ加熱炉中で均一に熔融させ、Pt線の先端についた融液を引き下げ・固化させることにより単結晶を育成するものであります。炉の形式は、上下に配置した2式の小型ハロゲンランプリングヒーターをもつFz炉（ダブルリングヒーターFz（DRFz）炉）であり、ヒーター部分には、光学顕微鏡の加熱ステージに利用されているものを流用しています。炉本体は一辺200mm角の小型なものです。炉内空間が広いと、単結晶育成過程の観察が容易という長所をもちました。

今回この方法を、紫外光発生用の波長変換結晶として期待される、金材研が独自に開発した低温相 $\text{Ba}(\text{B}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4$ （ β -BBAO、 $x = 0 \sim 0.1$ ；Alドープ BaB_2O_4 ）単結晶の育成に応用しました。 β -BBAO単結晶はCz法により育成が試みられていますが、比較的径の大きい単結晶の育成方法であるCz法では、バブルやクラックなどの結晶欠陥が発生しやすいのです。また、引き上げ法であるために十分な過冷却が得られず、再現性ある低温相生成は困難

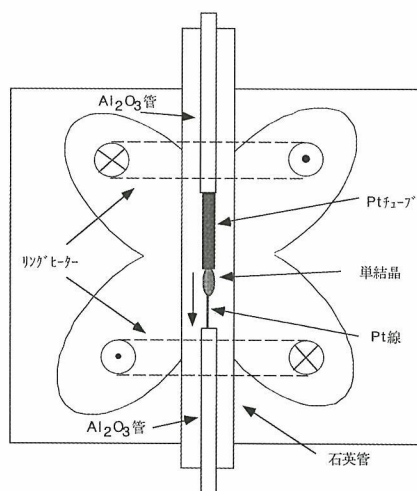


図1 DRFz炉を用いた引き下げ式単結晶育成法の原理。

であります。一方Fz法は、引き下げ法であるために過冷却を大きくすることができ、工夫すればミリメートルサイズの単結晶育成も可能ですが、BBAO融液の場合、溶融ゾーンを安定に形成・保持することが困難であるという欠点があります。このため、新しい単結晶育成方法の開発が望まれていました。

図2には、今回開発した方法で育成した $\text{Ba}(\text{B}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_2\text{O}_4$ 単結晶の例を示しています。ミリメートルサイズの単結晶育成は、汎用的な双楕円式Fz（DEFz）炉を用いても可能ですが、DRFz炉での育成のほうが次のような長所があります。(1) Ptチューブの均熱部が長いために多量の原料の使用が可能で、かつ原料供給がスムーズであるために長い単結晶の育成ができる。(2) 育成時の温度勾配を任意に設定できるため、育成の進行に応じて温度勾配を変更・最適化することが可能で、育成速度を速くすることができます。

図3には、YAGレーザー光を育成した単結晶に入射させたときに、波長変換されて出射した光を示しています。波長1064nmの近赤外光が、532nmのグリーン光となっています。また、出射光の強度が増大するなど、Alをドープした β -BBAO単結晶は、ノンドープの単結晶よりも優れた特性を示しています。

なお、本研究成果は、東洋大学との共同研究によるものであります。

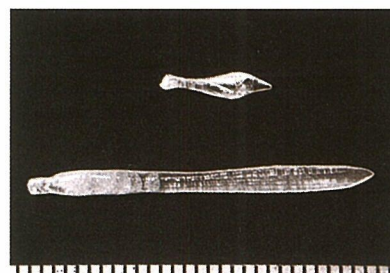


図2 育成した $\text{Ba}(\text{B}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_2\text{O}_4$ 単結晶の比較。上がDEFz炉を用いて育成した単結晶で、下が今回開発したDRFz炉を用いた方法で育成した単結晶。ひと目盛りは1mmの長さを示す。

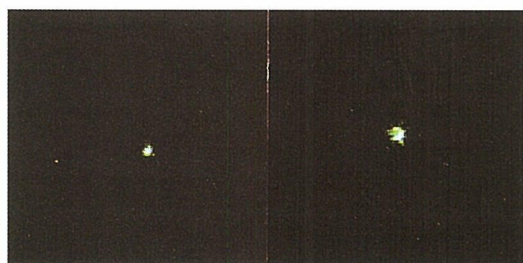


図3 YAGレーザー光が単結晶によって波長変換されて出射した光。左が BaB_2O_4 、右が $\text{Ba}(\text{B}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_2\text{O}_4$ の単結晶を用いた場合。

低温反応性エッチングと集束ガリウムイオンビームの 複合プロセスによるサブミクロン蒸着マスクの作製

ー 次世代ナノデバイス創製のための独自技術開発 ー

当所では、超高真空環境下における単原子操作技術を駆使して清浄表面上にナノメートルスケール（1ナノメートル(nm)は10億分の1メートル）の構造体及びそれらからなるナノ電子素子を創製する研究をおこなっている。これまでに原子レベルで清浄なSi(111)-(7×7)再構成表面上において走査トンネル顕微鏡のチップ先端から原子を表面に移送する新技術を開発することにより任意の位置に金ナノドットを創製することに世界で初めて成功した。また、インジウム原子の自己整列化現象を利用してSi(100)-(2×1)再構成表面上に70nm超の一次元インジウム原子鎖を創製することにも成功した。これらナノスケールのドット及びラインからなる低次元構造体要素を表面上の適切な位置に配置することにより、電子一個を単位として駆動可能な超低エネルギー消費型の単一電子素子を創製することができる。このようなナノデバイスを原子レベルで清浄な表面上に超高真空環境下において創製し、かつ電気特性を測定した例は世界的にもない。実際にナノデバイスを創製するプロセスにおいて最も困難な技術課題の一つとしては金属電極を清浄表面上に転写するための精密蒸着マスクを作製することが挙げられる。これはミリスケールの外部端子接触用電極とナノ構造とを接続するためのサブミクロンスケールの内部電極を表面上に蒸着するための透過転写マスクである。超精密マスクは研究目的に応じて随時その形状を柔軟に変化させる必要があることから、当所において独自にマスク創製技術を確認することにした。今回新たに開発した超精密マスク作製手法は極微細加工技術を駆使したものであり、マスク材料としては清浄性の点で有利なシリコンを用いた。本プロセスは主に半導体微細加工技術を利用したミリ～ミクロン加工と集束ガリウムイオンビームによるサブミクロン加工を複合化したものである。前者は、その

概略を図1に示すように非常に複雑な多段プロセスである。まず両面研磨したシリコンウェハー(250ミクロン厚)の両面に1ミクロンのシリコン酸化膜を創製する(a)。次にウェハーから設計マスクサイズに切り出し、金属マスクと反応性イオンエッチングによりバックサイドの酸化膜に3ミリ角の窓を開ける(b)。次に化学エッチングにより窓部の部分を20ミクロンまで薄くし(c)、この部分にレジスト膜を塗布後、電子ビームリソグラフィによりマスクパターンを形成する(d)。現像した後にニッケル薄膜(17nm厚)を蒸着し、リフトオフによりニッケル保護膜によるマスクパターンを形成する(e)。最後に低温反応性エッチングにより、ニッケル保護膜の被覆していない部分のみ選択的に異方性エッチングを行い、マスクパターンに従って貫通させる(f)。この場合、液体窒素により基板を冷却することにより非常に優れた異方性が得られた。この方法ではマスクパターンとしては線幅5ミクロン、ギャップ20ミクロン程度が再現性よく得られた(図2(a))。残りの約15ミクロン四方の加工を集束ガリウムイオンビームによりおこなう。液体ガリウム金属源から放出されたガリウムイオンを30kVまで加速し、ビームサイズは最小10nm程度まで細く絞られている。最終的にはマスク線幅1ミクロン、ギャップ間距離1ミクロン以下が得られている(図2(b))。本マスクを使用してシリコン清浄表面上に蒸着した場合、蒸発金属原子ビームの非平行性による分散性を利用することによりさらに小さなサブミクロン領域のギャップパターンを有した金属電極を形成することが可能である。本手法は今後、超高真空環境下におけるナノデバイス創製・その場計測技術の確立に大いに寄与するものと期待される。

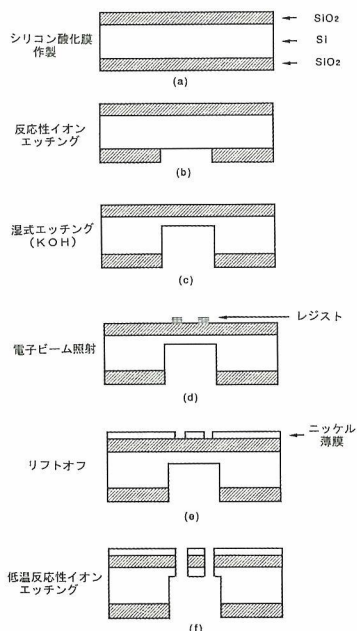


図1 極微細加工技術による超精密蒸着マスクの形成プロセス

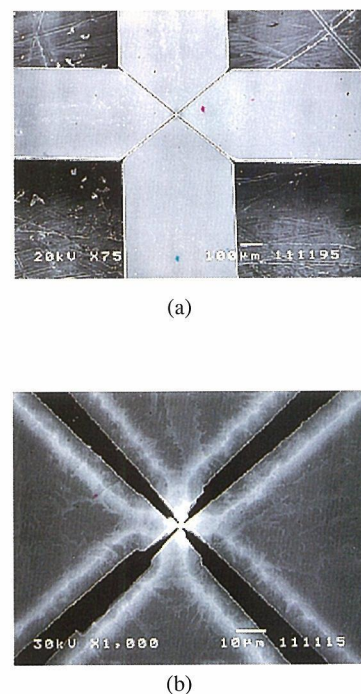


図2 (a)完成した超精密マスクの走査電子顕微鏡像
(b)集束イオンビームにより加工されたマスクの中心部

◆短 信◆

●人事異動

平成9年9月30日

辞 職 山中孝英（材料試験事務所長）

平成9年10月1日

配 置 換 材料試験事務所長 戸田 勝
（管理部研究支援課長）

併 任 管理部支援課長 高山進一
（管理部長）

●受 賞

国際材料研究学会連合若手研究者賞

大沼正人

平成9年9月16～18日に行われた第4回国際材料研
究学会連合アジア国際会議において発表された最優秀
論文であることが認定され、上記の賞を受けた。

特許速報

●登 録

発明の名称：Nb₃Al系超電導線材の製造方法並びに製造装置

登 録 日：平成9年9月5日

登 録 番 号：特許第2693255号

発明者氏名：井上廉 他3名（日立電線株式会社、株式会社日立製作所との共有特許）

概 要：Nb₃Al系超電導線材に係り、特に20テスラ級の高磁界で高電流密度を有し、安定化材で被覆された高安
定なNb₃Al系極細多心超電導線材の製造方法並びに製造装置

発明の名称：酸化物超電導線材およびその製造方法

登 録 日：平成9年9月12日

登 録 番 号：特許第2694921号

発明者氏名：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有特許）

概 要：Mgを0.02～0.5原子%、及び、Zr、Nb、Srからなる群より選ばれた1種類以上の元素を0.001～0.1原子%
含むAg合金基体上に溶融凝固法による酸化物超伝導体厚膜が形成されている酸化物超伝導線材および
その製造方法。

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)59-2045(企画室直通)
FAX (0298)59-2049

通巻 第467号
編集兼発行人
問 合 せ 先
印 刷 所

平成9年10月発行
細 川 洋 治
企画室普及係
前 田 印 刷 株式会社
茨城県つくば市東新井14-3