

無機材研ニュース

第74号

昭和57年4月

昭和57年度研究題目

当研究所は耐熱材料、電子材料、超硬材料等の極めて優れた特性を有する新材料として期待される非金属無機材質についての研究を推進している。すなわち、耐熱性、耐食性、高硬度性、電磁気特性（半導性、誘電性等）、光学特性、触媒能等において優れた特性をもった種々の非金属無機材質を創製するための研究を行っている。

昭和57年度においては、4研究グループの再編成を行い、15研究グループと超高压カステーションによりこれらの研究を効率的、組織的に遂行する。

更に、これまでに得られた成果の応用化を促進するため、新たな1テーマを含む3テーマの特別研究を行っていく。

第1研究グループ（酸化亜鉛：ZnO）

- (1) 焼結に関する研究
- (2) 拡散に関する研究
- (3) 粒界に関する研究
- (4) 転位構造・点欠陥構造に関する研究
- (5) 電磁氣的性質に関する研究

第2研究グループ（複合モリブデン硫化物： M_xMoyS_8 ）

- (1) 合成に関する研究
- (2) 構造及び物性に関する研究

第3研究グループ（炭化けい素：SiC）

- (1) 合成に関する研究
- (2) 焼結に関する研究
- (3) 焼結体の物理化学的特性に関する研究

第4研究グループ（酸化スズ：SnO₂）

- (1) 合成に関する研究
- (2) 酸素欠陥に関する研究

(3) ガス吸着に関する研究

(4) 固溶に関する研究

第5研究グループ（ニオブタンタル酸カリウム： $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ ）

- (1) 合成に関する研究
- (2) 高压下に関する研究
- (3) 欠陥構造と物性に関する研究

第6研究グループ（窒化リチウム：Li₃N）

- (1) 単結晶育成に関する研究
- (2) 薄膜に関する研究
- (3) 立方晶BNの合成に関する研究
- (4) イオン導電機構及び光物性・光化学に関する研究

第7研究グループ（チタン酸アルカリ金属： $M_2O(TiO_2)_n$ ）

- (1) 合成及び結晶成長に関する研究
- (2) イオン交換機構に関する研究
- (3) イオン導電機構に関する研究
- (4) 熱化学特性に関する研究

第8研究グループ（ダイヤモンド：C）

- (1) 粉末の合成に関する研究
- (2) 焼結に関する研究
- (3) 大型単結晶育成に関する研究
- (4) 薄膜の合成に関する研究
- (5) 気相反応機構に関する研究
- (6) 炭素のキャラクタリゼーションに関する研究

第9研究グループ（希土類けい酸塩ガラス： $Ln_2O_3-SiO_2$ Glass）

- (1) ガラスの合成に関する研究
- (2) ガラス状態及び物性に関する研究
- (3) ガラス構造に関する研究

第10研究グループ (タンタル酸リチウム: LiTaO_3)

- (1) 単結晶育成に関する研究
- (2) 構造欠陥に関する研究
- (3) 物性に関する研究

第11研究グループ (バナジン酸アルカリ金属: MxVyO)

- (1) 相平衡及び合成に関する研究
- (2) 構造に関する研究
- (3) 物性に関する研究

第12研究グループ (炭化ジルコニウム: ZrC)

- (1) 合成に関する研究
- (2) 固体内電子状態と物性に関する研究
- (3) 電子放射と表面状態に関する研究

第13研究グループ (アルミン酸バリウム: $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$)

- (1) 単結晶育成に関する研究
- (2) 結晶化学と相平衡に関する研究
- (3) 結晶成長機構に関する研究
- (4) キャラクタリゼーションに関する研究
- (5) 物性に関する研究

第14研究グループ (水素タングステンブロンズ: HxWO_3)

- (1) 合成に関する研究
- (2) 触媒反応及び表面状態に関する研究
- (3) 結合状態に関する研究
- (4) 物性に関する研究

第15研究グループ (りん酸ジルコニウム: $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

- (1) 合成に関する研究
- (2) イオン交換反応に関する研究
- (3) 吸着特性に関する研究
- (4) 結晶構造に関する研究
- (5) 材料設計に関する研究

超高压カステーション

- (1) 大容量高圧力発生装置に関する研究
- (2) 超高压力発生技術に関する研究
- (3) 超高压力下の計測システムに関する研究

無機材質特別研究

超高温耐熱セラミックスの研究開発

- (1) 高温高圧型帯域溶融炉の開発に関する研究
- (2) 高温高圧ガス下における相平衡及び単結晶育成に関する研究
- (3) 窒化けい素のガス圧下ホットプレスに関する研究
- (4) 超高温耐熱セラミックスのキャラクタリゼーションに関する研究

電子放射材料に関する研究

- (1) 単結晶育成に関する研究
- (2) 表面状態に関する研究
- (3) 電子放射特性に関する研究

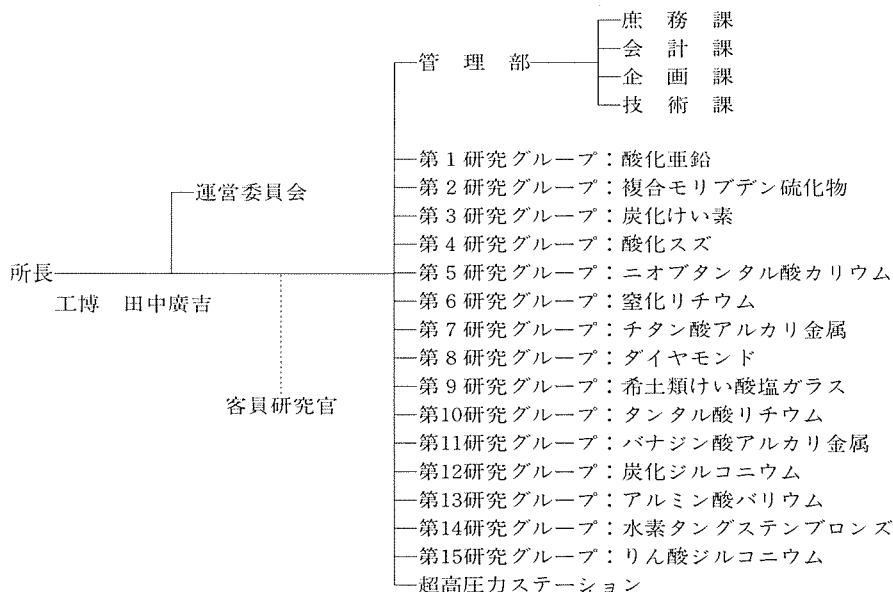
オプトエレクトロニクス焼結材料に関する研究

- (1) 粉末特性制御に関する研究
- (2) 焼結に関する研究
- (3) 欠陥構造制御及び特性評価に関する研究

予 算 17億7220万円

人 員 169名 (うち研究者 115名)

無機材質研究所機構



酸化亜鉛 (ZnO) の研究

第 1 研究グループ

ZnO は、バリスタ、表面波フィルタ、ガスセンサ、などとして有用な用途をもち、またその関連化合物である MnZn フェライトは、フェライトコア材料として重要なものである。しかしこれらの機能と構造・組織との関連について十分な理解が得られているわけではなく、この限りにおいてこれら実用材料が更に大きな展開するための障害となっている。

上記の事情に鑑み、本研究ではセラミックスの合成・構造・組織・機能・物性の三者の相関を考慮し、研究を進めることを基本とする。(図 1)

なかんずくセラミックスの科学の中で最も立ち遅れているのが、非平衡構造と粒界についての理解である。特に粒界解明は本研究の重点項目である。セラミックスの作成は焼結によって行われるが、その焼結性を支配する拡散には、粒界拡散と体積拡散が

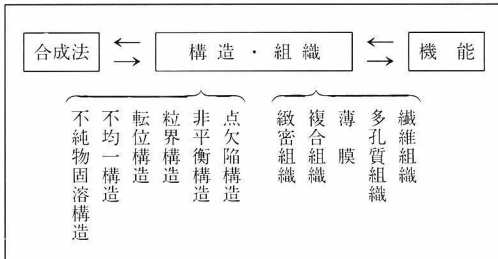


図 1 ニューセラミックス研究、開発における構造・組織から機能、合成法への展開

含まれる。この相互関係を明確にしなければ焼結の本質はわからない。更に機械的性質に対する粒界の役割については、粒界、バルクあるいは析出物からなる高次組織における、焼結時の転位の動的挙動を追跡することによって理解が深められるものと思われる。粒界構造、粒界現象について特にわかりにくいのが電磁気材料の場合である。Bi³⁺添加 ZnO バリスタや Ca²⁺、Si⁴⁺ 添加低損失フェライトにおける粒界構造のイメージはどの様なものなのか。現在までバリスタについて約 300 の報告が見られるが、この何れもが、粒界に存在する表面準位によって電子がトラップされ、その結果空乏層が存在することを基盤としてバリスタ特性を論じている。果してこの様なイメージで粒界構造が理解されるものであろうか。

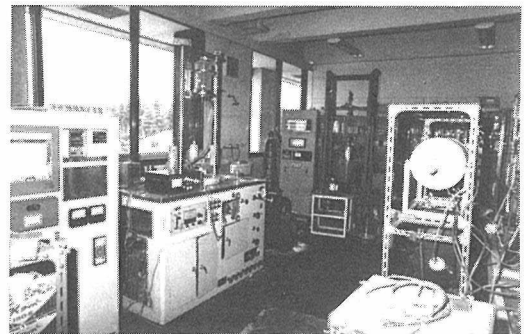
機能材料にしる、構造材料にしる、その性能を制御するために不純物を添加する場合が極めて多い。しかし、不純物添加に伴う点欠陥構造の消長や電子

構造の本質について明確な結論が得られているわけではない。この問題については現在まで Verwey に始って Kroger らに至る考え方が一応の基盤を提供している。彼らの考え方が妥当か否かを結論するために、Li⁺ 添加 ZnO、Al³⁺ 添加 ZnO 及び純粋の ZnO について欠陥構造の消長を検討することはまことに適切である。

以上の様な構造の他に陽イオン分布(スピネル)配位状態、熱安定性、規則-不規則構造などもキャラクターゼーションの大きな目標であり、これらと磁氣的性質、電氣的性質との関係が検討される。

一方セラミックスの合成については、粉末合成法・粉末特性・焼結・セラミックスの相関性を考慮することは極めて大切である。なかんずく、粉末特性や焼結に関してわかっていないことがあまりにも多い。焼結に及ぼす粉末特性、拡散相互の役割、焼結過程における緻密化と粉成長との関係、焼結やクリープにおける転位の役割、焼結過程での拡散の問題などが重要なターゲットになる。この様な問題を解決した時点で、透明焼結体、多孔質焼結体(ガスセンサ用)、薄膜(フィルター用)などの実用材料の作成を試み、ファインセラミックス作成技術にも新しい局面が生まれてくるものと期待される。

(昭和57年度~昭和61年度)



第 1 研究グループ (酸化亜鉛) の実験室

複合モリブデン硫化物 (M_xMoyS_8) の研究

第 2 研究グループ

二成分系のモリブデン硫化物では以前から Mo_2S_3 , MoS_2 , MoS_3 等が知られており、特に MoS_2 は固体潤滑剤や触媒として利用されており、現在でも広く研究されている。一方、三成分系のモリブデン硫化物も以前からいくつか研究されていたが、1971年にフランスの Rennes 大学の Cherrel らが $M Mo_n S_{n+1}$ の組成を有する一連の化合物を報告し、これらのうちのいくつかのものが超伝導の性質を示すことが知られてから一躍脚光を浴び、各方面でこれらは Cherrel 化合物として研究されるようになって来た。化学式もその後、構造単位の特徴を示す $M_xMo_6X_8$ ($M =$ 金属原子, $X = S, Se, Te$) という表示が一般に行われるようになって来ている。

この中でよく例に挙げられるのは $PbMo_6S_8$ であるが、これは比較的高い超伝導転移温度 ($TC \sim 14K$) と高い上部臨界磁場 ($HC_2 \sim 600KG$) を有することを特徴としており、機械的性質はかなりもろいが、線材としての加工の努力を行っている報文が見られる。

現在これら Cherrel 化合物のうち硫化物 $M_xMo_6S_8$ において知られている M は **Li, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, U, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Ag, Zn, Cd, Al, In, Sn, Pb** 等であり、このうち太字のものが 1.2 K 以上で超伝導を示すとして知られている。この中で M が希土類イオン (RE) の化合物のいくつかのものは、磁氣的秩序と超伝導の共存が報告されており、RE の f 電子が磁性に、Mo の d 電子が伝導性に寄与しているとして、理論面からも興味を持たれている。

これらの化合物の構造の基本をなすものは、 Mo_6X_8 ($X = S, Se, Te$) の作るほぼ立方体のブロックで、 X 原子がこのブロックの 8 個の端の位置を占め、そのほぼ面心に当る 6 個の位置を Mo 原子が占めて Mo の八面体のクラスターを作っているものである。このブロックが三次元的に積み重なって作る間に M イオンが入っているというのが全体構造である。この際、 M イオンが大きい場合 (Pb, Sn など) と小さい場合 (Cu, Fe など) によってイオンの入る位置に少々差異があり、後者の方が $M_xMo_6S_8$ の x のとる範囲が広いことが知られている。

これら $M-Mo-X$ 系の相平衡の研究については、 M が Pb 又は Cu , X が S の場合の若干の報文を除いてはあまり例がなく、この相関係の研究及び不定比

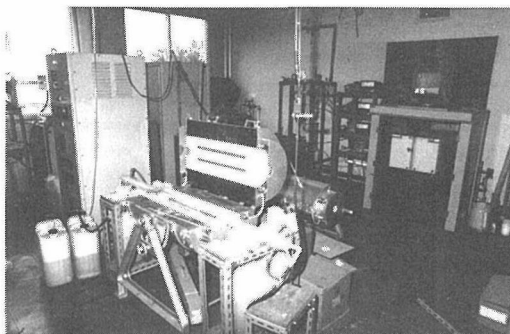
組成をよく解明した試料を作成することが、物性研究ならびに応用分野への研究に大きな寄与をなすことは明らかである。

最近では、 Mo_6X_8 のブロックが二個縮合した Mo_9X_{11} のブロック、又は三個縮合した $Mo_{12}X_{14}$ のブロックを有する化合物 ($M = K, In, Tl$ 等)、また更にこれらのブロックが一次的に無限に連った鎖を作っている化合物も知られており、いくつかのものはやはり超伝導を示す。更に、 X もカルコゲン原子のみならず、ハロゲン原子を含んで安定化するものもあり、この関係を考察する必要がある。

合成法としては、一般には成分物質の焼結した混合物を石英管中に真空封入し、 $400^\circ \sim 1200^\circ C$ で加熱する方法が用いられている。この方法では大きな単結晶は得られないので、高いアルゴン圧下で融解し、ブリッジアン法で cm 程度の大きさの単結晶を得ている報告もある。この系の化合物の単結晶の育成には、この他にもいくつかの可能性があると思われるので、良質の単結晶を育成する手法を確立することが重要な課題である。

複合モリブデン硫化物の応用の展望としては、上述の通り、 M の選択により超伝導素子の開発の可能性は勿論であるが、混合伝導体として電極への利用を挙げている報文もあるので、電気化学的性質にも着目したい。

(昭和57年度～昭和61年度)



第 2 研究グループ (複合モリブデン硫化物) の実験室

炭化けい素 (SiC) に関する研究

第 3 研究グループ

無機材質研究所は、発足当時（昭和41年）から6年間、SiCをグループ研究の課題物質と上げたことがある。当時のグループでは、高温用半導体を意識して、高純度SiC単結晶の調製と多形に焦点を置いた研究が主として行なわれた。

再度SiCを課題物質としてとり上げたのは、耐熱材料との関連で、共有結合性物質の粒界に関する研究を行なうのに適当な対象であり、焼結体も有用であると認識したからである。SiCの焼結に関しては、英国が反応焼結の分野で、米国がSiC粉末の焼結技術で、優れた業績を挙げている。米国は、高温ガスタービンエンジン用素材としての実用化研究にもかなりの研究投資を行なってきた。

Si₃N₄やSiC焼結体をガスタービンやジェットエンジンの構成技術として利用しようとする試みは必ずしも成功しているとはいえない状況にあるが、この種のセラミックス、とりわけSiC焼結体の高温下での機械的性質は酸化物系セラミックスに比べ格段に優れている。

既に、我が国に於てもSiC焼結体は製造、販売されるに到っており、今後、次第に普及してゆくものと思われるが、高強度耐熱材料としての適性を具えた焼結体は、一般に脆性が高く、信頼性に欠ける難点があり、実用化拡大の阻害要因となっている。

元来、セラミックス材料の脆性は、材料を構成する物質の化学結合状態に起因するものであるから、機械的特性の信頼性の向上といってもおのずから限度はあるが、まだまだ改善の余地は残されている。通産省が、次世代基盤技術の一つとしてファインセラミックスをとり上げた背景の一つがここにある。

この度発足するSiCグループでは、このような難点を改善して行く上に最も重要と考えられる未知分野“焼結体粒界”に関する知識の集積に重点を置きたい。先の第3研究グループ（MSION 昭和52年度～56年度）でもSi₃N₄焼結体の高温強度の改善を粒界相の観点から研究した。それなりの成果は得られたが、Si₃N₄そのものの高純化（不純物酸素を含めて）が難しく、一般に助剤を添加した系が複雑で、Si₃N₄の複雑な結晶構造と固溶現象、結合様式の複雑さ等と重畳して粒界に関して明快な結論を得ることはできなかった。

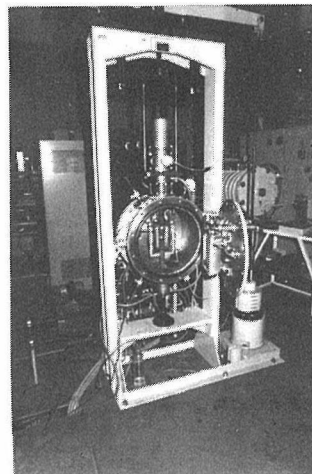
SiCは、多形が存在する点を除けば、構造は単純であるし、共有結合性も大で、高純化も比較的容易で

ある。粒界の研究は、単にそれだけにとどまらず、焼結や、焼結体の機械的な性質とも深く関連しているので、この物質を基礎に、これらの分野の総合研究を組み上げたいと考えている。この為に、このグループでは、過去のSiCグループの経験も生かし、SiC結晶および粉末の合成、高温状態を含めた結晶構造、粒界構造、粒界エネルギー、拡散、焼結、焼結体の強度（曲げ、クリープ、疲労など）、および耐食性等に関する基礎的な研究を行なうことが計画されている。

前年度迄、無機材質研究所が行なってきたSi₃N₄およびSi₃N₄固溶体に関する研究も、このグループで続行する予定である。科学技術庁および通産省が主導する科学技術振興にかかわる構想および次世代基盤技術構想とは、それぞれ“表面および界面の高性能化”に関する課題および“ファインセラミックス”プロジェクトと協力関係を保ち、このグループ研究を推進する。

主課題である“界面”または“粒界”は、もともとかなり難しい課題で、成果の予測も困難であるが、結晶学や金属学の分野で御活躍する先覚者とも連携をとり、斬新なアイデアの導入を計りながら、効率的運営を心がけたいと考えている。

（昭和57年度～昭和61年度）



第3研究グループ（炭化けい素）の実験室

バナジン酸アルカリ金属 (M_xV_yO) の研究

第 11 研究 グ ル ー プ

バナジウムは2価から5価までの原子価をとる。このうち5価のバナジウムのバナジン酸塩については既に多くの研究があるが、4価又は3価のバナジウムを含む酸化物系については、相平衡に関する研究も少く、知られている化合物も多くはない。第11研究グループは、新しい課題物質としてバナジン酸アルカリ金属をとりあげ、その相平衡、構造に関する研究とバナジウムブロンズ相のイオン伝導に関する研究を行う。

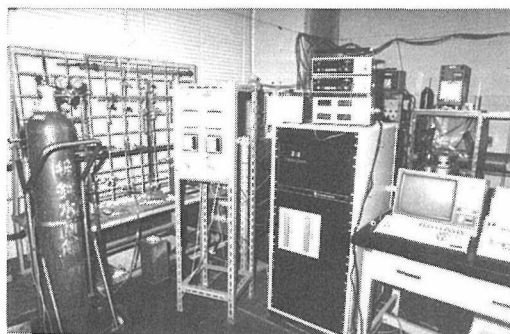
遷移金属の酸化物を含む系の相平衡の測定には、通常、封管法と熱天秤法が用いられる。前者は密閉容器中で平衡に達せしめた試料の相構成を粉末X線回析法などにより分析する方法、後者は、 CO_2 と H_2 又は CO_2 と CO の混合気体により酸素分圧を制御した雰囲気中で試料を秤量し、試料の酸化又は還元による重量変化を測定する方法である。第11研究グループが $R_2O-VO_2-V_2O_5$ 系 (R =アルカリ金属)の相平衡の測定に用いようとしている示差走査電流測定法(DSCT法)は、原理的には熱天秤法等価であるが、このグループが開発した全く新しい方法であって、安定化ジルコニア製密閉容器の壁に電極を装着し、壁を通して電流を流せば、電流の方向に応じて流れる電流量に当量の酸素が器内に注入又は器外へ排出されて、容器内の酸素分圧 P_{O_2} を随意に制御できることを利用するものである。いま、容器内に試料を置き、 P_{O_2} をゆっくりと一定の速度で増大させてゆくと、 P_{O_2} がある値に達したとき試料の酸化が始まるとする。そうすると、試料の酸化反応が完結するまでは、容器内に注入される酸素は片端から消費されてしまうので容器内の P_{O_2} は一定の値に保たれ、反応が完結すると再び P_{O_2} が増加し始める。こうして、 P_{O_2} の増加が停滞するときの P_{O_2} の値が酸化相と還元相の共存するときの平衡酸素分圧を与え、その間に流れた電流量から試料の酸化に要した酸素の量を知ることができるのである。実際には種々の原因による誤差を相殺するために空の参照容器との差を測定するのであるが、方法の詳細な紹介は別の機会に譲ろう。未知の系の相平衡の測定からは常に新しい化合物の発見が期待される。これらの結晶構造を決定し、バナジン酸塩の結晶化学的理解を深めることもこの研究グループの目標の一つである。

このグループでは、従来から変調構造の解析手法

を開発する研究を行っている。不整合構造の場合には、原子座標や席の占有確率のようなパラメータをそのまま扱うことはできず、それらをフーリエ級数に展開したときの係数を新たな構造パラメータとして最小二乗法による取り扱いの対象とするのであるが、この方法はSiCのポリタイプのような超構造にも適用可能であって、パラメータの初期値をかなり大雑把に設定しても正しい構造に収束するという利点が明らかにされている。通常の結晶構造の解析方法は既に確立されているとも言えるが、上記のような取り扱いを導入することに成功すれば、パラメータの初期値に要求される精度をかなり下げることができるであろうと期待される。

リチウムバナジウムブロンズ $Li_xV_2O_5$ は電子イオン混合導電体であることがわかっており、リチウム電池のカソード材料としての可能性が注目されている。電気化学的方法によれば、 $x \leq 1.1$ の範囲で V_2O_5 の中にその構造を破壊することなくLiイオンを注入できるとされている。一方、高温における固相反応では $x > 0.13$ まで V_2O_5 の構造が保たれ(α 相)、 x の増大に伴ってこれとは異なる構造の β 、 β' 、 γ の各相が出現する。これらのバナジウムブロンズ相について、核磁気共鳴及び伝導度の測定によってイオン伝導の機構を解明する研究を行い、さらに電子顕微鏡による高分解能観察によって、その組織、構造、電子線照射による構造変化などを調べる計画である。

(昭和57年度～昭和61年度)



第11研究グループ(バナジン酸アルカリ金属)の実験室

気相法によるダイヤモンド合成

ダイヤモンドは他の物では得られない、いくつかの優れた性質がある。極めて硬いこと、電気的絶縁体でありながら熱を良く伝えること（常温で銅の数倍）、赤外部の一部を除いて、赤外、可視、紫外部の広い領域に渡って透明であること、また音波の伝播速度がすぐれている。さらに特定の不純物をドーピングすると半導体となるなど、宝石として珍重されるだけでなく、工業材料として広い分野で利用できる可能性を持った重要な物質である。

ダイヤモンドの人工合成は 1955 年に General Electric Co. の研究グループが高温・高圧下で金属触媒を用いる方法で、その合成に成功した事を発表して以来、多くの研究が重ねられ、宝石級の大型単結晶（約 5 cm³）を育成し得るまでに発展している。一方ダイヤモンドを常圧以下の熱力学的に準安定領域で合成する試みは G E 社が高圧合成に成功した頃、すでに Union Carbide Corp. の Eversole, ソ連の科学アカデミー物理化学研究所の Derjaguin らの一派によって行われていた。初期の合成は減圧下において、炭化水素の熱分解でダイヤモンド基材表面に新しいダイヤモンド層を析出する CVD 法で、彼等はこの技術でダイヤモンドが生成し得るという考えが根底にあったように思われる。従って、彼等の研究はダイヤモンドと同時に析出する黒鉛状炭素を如何に除去するかに重点が置かれていた。

近年、低圧領域でのダイヤモンド合成研究は CVD 法から放電中の高エネルギーを持った電子を利用した、イオンビーム析出法、高周波プラズマ CVD 法で、

ダイヤモンド膜を形成する研究が盛んに行われている。これらの合成法の利点は常温に近い温度で、各種の基材表面にダイヤモンド膜を形成することが可能である。最近の Vora, Wismantal, Holland らの研究によると、これらの方法で合成された膜は硬く、透明で、その物性はダイヤモンドのそれと類似しているが、本質的には非晶質で、そのマトリックス中にダイヤモンドと類似した結晶が分散している構造を持った膜であることを主張し、この特異な性質を持った膜に "i-Carbon" の名称を付している。

最も注目すべき研究として、Derjaguin らの研究がある。最近、閉管法の化学輸送法で、銅、シリコン、モリブデンなどの基板の上にダイヤモンド微細結晶、あるいは多結晶質の膜を成長させることに成功して

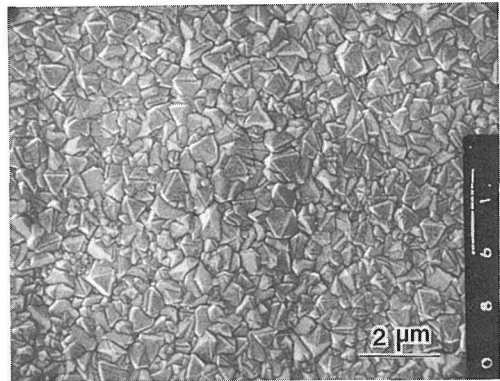


図 2 膜状ダイヤモンド（SEM像）

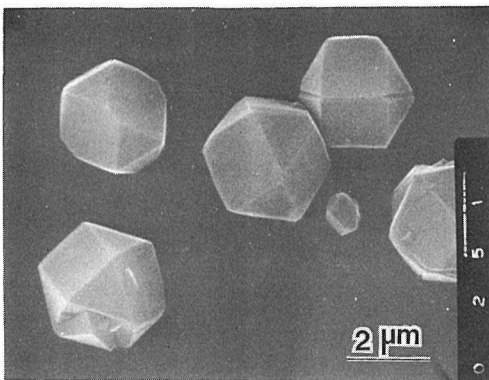


図 1 自形のよく出たダイヤモンド微結晶（SEM像）

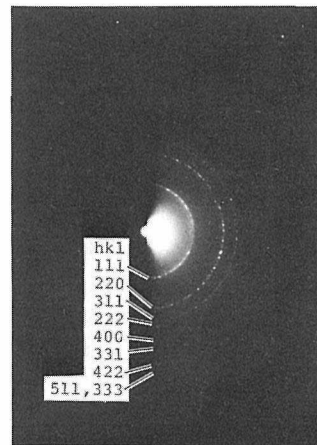


図 3 反射電子線回析像

いる。このダイヤモンド合成において、原子状水素が重要な役割を演じていることを主張しているが、実験装置や合成条件についての詳細は未発表である。本研究所では炭化水素と水素の混合ガスからのCVD法でダイヤモンド微結晶、あるいは薄膜を得ることに成功した。

その合成は真空炉中にシリコンウエハー、モリブデン、シリカガラス板等の基材を置き、真空排気後、炭化水素（主としてメタン）-水素の混合ガスを流し、基板は外部から電気炉で加熱、また同時に基板上方に設置されているタングステン・フィラメントを約2000℃に加熱する簡単な方法である。メタン濃度は約1 vol. %、流量10~200 ml/min STP、全圧0.5~300 Torr、基板の加熱温度600~1000℃の条件で、基板上に粒状、もしくは膜状の主成物が得られる。その最高析出速度は約1 μm/hrである。

粒状の場合は図1に示すように自形を呈しており、金属触媒を用いた高压合成で得られる6-8面、あるいは多重双晶と類似した形態を示している。膜状の場合は光の散乱のため、やゝ白色に近い色調を呈するが、ほぼ透明から灰色を示す。その粒径は合成条件により異なるが、数分の1から数ミクロンに変化し、これら粒子の集合体からなっている。その一例を図2に示す。図1の試料から得た反射電子回析像を図3に示す。これより求めたdの値は

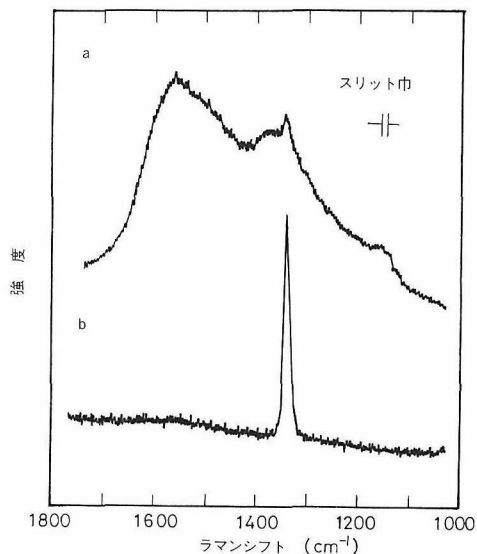


図4 ラマンスペクトル。(a)非晶質炭素の生成を伴う場合。(b)ダイヤモンド結晶の場合。

(222)面の多重反射回析が存在する以外は立方晶ダイヤモンドのそれとよく一致した。図4に得られた試料のラマンスペクトルを示す。(a)は非晶質炭素の析出が多い場合である。(b)は自形を持つ粒子から得られたスペクトルで、シャープなピーク位置は 1334.5cm^{-1} にあり、天然ダイヤモンドのピーク位置 1332.5cm^{-1} にはほぼ一致している。以上のように外形、電子回析、ラマン散乱の結果から、ダイヤモンドの合成が可能なが確認される。

この合成法において、タングステンフィラメントがダイヤモンドの析出に重要な役割を果していると推測される。その加熱温度は1700℃以上の高温が必要で、それ以下では黒鉛状炭素が析出する。タングステンフィラメントの効果はメタン及び水素の熱分解を促進し、ダイヤモンドの析出速度を上昇する。特にメタン濃度が高い場合、非晶質炭素の生成も促進する。

粒子の形態は合成条件、特にガス中のメタン濃度、ならびに基板の加熱温度に依存する。加熱温度を上昇すると、(100)面が発達した結晶が成長し、その温度を低下すると(100)面より(111)面が発達する傾向がある。またガス中のメタン濃度を増加すると、ブロック状の粒子(図5)が析出する。さらに上昇すると、黒色の非晶質炭素が析出するようになる。全圧は数拾 Torr が最適で、この値より低い圧力では成長速度が遅く、逆に大気圧に近い場合は自形が崩れ、黒色炭素が副生し、また基板への析出量も少くなる。基板への密着性は合成条件で異なるが、かなり強固に密着した試料も得られる。

膜状ダイヤモンドは超硬材料や電子材料への応用、例えば超硬切削工具の表面コーティング、超LSIなどの放熱基板の合成、さらに半導体ダイヤモンド合成への利用が期待される。

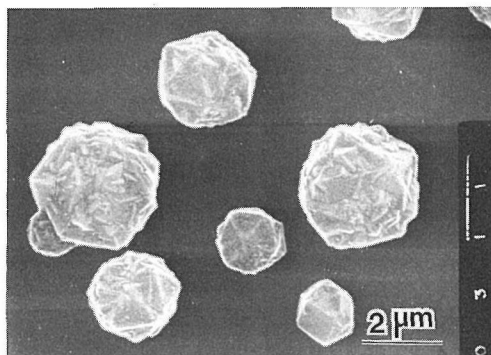


図5 ブロック状の粒子 (SEM像)

六硼化カルシウムの製造法

発明者 内田健治
公 告 昭和55年第35327号
登 録 第1045118号

概要

本発明は、半導体としての用途が期待される六硼化カルシウムを低温で能率よく製造する方法に関するものである。

従来、熔融塩電解法による六硼化カルシウムの製造法としては、テトラ硼酸カルシウムの1100℃の熔融物、あるいはカルシウムのテトラ硼酸塩およびハロゲン化物とからなる1000℃の熔融塩を電解し、陰極上の電解析出物に附着する電解質を塩酸等の酸で浸出除去し、六硼化カルシウムを製造する方法が知られている。しかしながら、これらの方法は、熔融塩が高温であるため、炭素質電極およびルツボが酸化されやすく、電解質中に分離が困難な炭素が混入

する。また、塩化物とテトラ硼酸塩とのモル比を厳密に制御する必要があり、電解析出を連続的に行うことが非常に困難であるという欠点がある。

本発明の六硼化カルシウムの製造法は、塩化カルシウムを95～64重量%含有する塩化カルシウムと弗化カルシウムの混合物60～90重量%、硼酸のカルシウム塩を30～5重量%、無水硼酸20～3重量%を混和し、該混合物をルツボに装入し、700～1000℃の温度範囲で加熱熔融し、該温度を保持した熔融塩を電解する方法である。

本発明は、従来法に比して、100～300℃も低い温度で熔融塩電解を行うもので、電極の消耗、電力の消費、生成物中の炭素混入量等を軽減することができるだけでなく、熔融組成物の組成比率の許容範囲が広いので、六硼化カルシウムを工業的に製造する方法として好適である。

六硼化バリウムの製造法

発明者 内田健治
公 告 昭和55年第35328号
登 録 第1045119号

六硼化ストロンチウムの製造法

発明者 内田健治
公 告 昭和55年第35329号
登 録 第1045120号

希土類元素六硼化物の製造法

発明者 内田健治
公 告 昭和55年第35330号
登 録 第1045121号

概要

本発明は、熱電子放射性がすぐれ電極材料等として期待される硼化ランタンやその他のランタノイドあるいはアクチノイド等の希土類元素六硼化物の多結晶体を浸出操作が容易である熔融塩電解による製造法に関するものである。

従来、熔融塩電解法によるランタニドあるいはアクチニドの希土類元素の製造法は、1000℃以上の熔融塩電解質温度を必要とし、炭素質電極による電解質中の炭素の混入、および出発原料に起因する分離困難な不要物質の混入があり、これらの欠点を改善する必要があった。

本発明の希土類元素六硼化物の製造法は、アルカリ金属のフルオロアルミニウム塩に希土類元素の硼酸塩を5～30重量%配合し、800～1050℃の温度範囲で電解し、陰極上の電解析出物に附着した電解質を塩化アルミニウムと塩酸あるいは硫酸アルミニウムと硫酸との温水溶液を用いて浸出除去することを特徴とするものである。

この方法は、従来法に比して、低い温度で熔融塩電解を行うことができるので、電極の消耗、電力の消費、炭素質の混入等を軽減できるだけでなく、従来法の欠陥である附着電解質を完全に浸出除去することができるので、工業的に希土類元素六硼化物を製造する方法として好適である。

外部発表

※ 投 稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
1041	ガラスからのアプローチ	牧島 亮男・境野 照雄	材料科学 Aug. 1981 101-106
1042	ZnO 系バリスターに関する最近の研究	藤本 正之・守吉 佑介	F.O.P. 6 [10] 34-44
1043	Infrared Spectra of $M^{3+}Si_2O_7$ Compounds with Thortveitite Structure	大橋 晴夫・大沢 俊一	J. Japan Assoc. Min. Pet. Econ. Geol. 76 No.11 1981
1044	The Stability of α -Sialon at High Temperatures	三友 護・福長 脩	窯業協会誌 89 [11] 631-33 (1981)
1045	NiFe ₂ O ₄ -CaFe ₂ O ₄ 系における磁氣的性質	山村 博・羽田 肇 渡辺 明男・守吉 佑介 白崎 信一	窯業協会誌 89 [11] 595-98 (1981)
1046	ニューセラミックスの時代	白崎 信一	Cosmos '81 No.4 11月号
1047	An Incommensurate Superstructure of Hexagonal Tungsten Bronze	板東 義雄・飯島 澄男	38th Ann. Proc. Electron Microscopy Soc. Amer. San Francisco, California (1980)
1048	Application of STEM to Elemental Analysis in Glass	板東 義雄・飯島 澄男 河本 洋三・友沢 稔	J. Non-Cryst. Solids 42 (1980) 151-156
1049	Elemental Analysis in a Phase- Separated Glass by Stem X-Ray Microanalysis	板東 義雄・飯島 澄男	J. Non-Cryst. Solids 43 (1981) 379-385
1050	Crystal Structure Analysis of Ca ₄ YFe ₃ O ₁₃ by Combining 1 MeV High-Resolution Electron Microscopy with Convergent-Beam Electron Diffraction	板東 義雄・関川 喜三 山村 博	Acta Cryst. (1981) A37, 723-728
1051	Hydrolytic Precipitation of Titanium (IV) from (Na, H) Cl Aqueous Solution.	永長 久彦・小松 優	J. Inorg. Nucl. Chem. 43 No.10 2443-2448 (1981)
1052	Complex Formation and Precipitation Reaction of Titanium (IV) from (Na, H)Cl Aqueous Solution Contain- ing Phosphate	永長 久彦・小松 優	J. Inorg. Nucl. Chem., 43 No.10 2449-2454 (1981)
1053	Application of Potassium Hexatitanate Fibers to Automotive Materials.	藤木 良規	JSAE Review, November 1981 92
1054	天然ダイヤモンドの微細構造	守吉 佑介・瀬高 信雄 加茂 陸和	宝石学会誌 7 [2] 1980 13 (45)
1055	Mossbauer Studies of a Series of New Compounds RFe ₂ O ₄ (R=Y, Ho, Er, Tm, Yb)	A.Narayanasamy T.Nagarajan P.Muthukumarasamy 君塚 昇	Phys. Stat. Sol. (a) 66, 377 (1982)
1056	Ln (Fe ³⁺ M ²⁺)O ₄ Compounds with Layer Structure [Ln:Y, Er, Tm, Yb and Lu] [M:Mg, Mn, Co, Cu and Zn]	君塚 昇・高山 英治	J. Solid State Chem. 40 109-116 (1981)
1057	Preparation of TaC Single Crystals by A Floating Zone Technique	大谷 茂樹・田中 高穂 石沢 芳夫	J. Cryst. Growth 55 (1981) 431-437
1058	NMR Study of One-Dimensional Ionic Conductors with Hollandite- Type Structure	小野田義人・渡辺 遵 藤木 良規・吉門 進三 大鉢 忠・谷口 一郎	J. Solid State Ionics
1059	表面電子構造の定量的解析のための新手法 : 低エネルギー直衝突イオン散乱分光法 (ICISS)	青野 正和・大野 忠平 財満 鎮明・大谷 茂樹 石沢 芳夫	表面科学 2 (3) 1981 204-211

※ 口 頭

題 目	発 表 者	学 ・ 協 会 等	発 表 日
αサイアロンの強度 (II)	田中 英彦・三友 護 堤 正幸・鈴木仁一郎	窯業基礎討論会	1月20日
有機試薬を用いて合成したPZTの組成変動	掛川 一幸・田中 晃 毛利 純一・高橋紘一郎 白崎 信一	窯業基礎討論会	1月20日
PbTiO ₃ -BaTiO ₃ 固溶体の組成変動	毛利 純一・掛川 一幸 石黒 宏之・高橋紘一郎 白崎 信一	窯業基礎討論会	1月20日
希土類酸化物を含むアルミノ珪酸塩ガラスの合成	牧島 亮男・永田 達也 毛利 尚彦・下平高次郎	窯業基礎討論会	1月21日
PbTiO ₃ 非晶体の結晶化過程	高橋紘一郎・村松 国孝 白崎 信一・和田 寿章	窯業基礎討論会	1月21日
Zn-Ferrite 中の酸素拡散	羽田 肇・山村 博 白崎 信一	窯業基礎討論会	1月22日
ZnSe の電子分布	雪野 健	理研シンポジウム	1月25日
チタン酸アルカリ金属化合物の研究	藤木 良規	日本学術振興会 非鉄冶金第69委員会	1月26日
窒化物セラミックスの結晶化学 —MSiN系を主として—	井上善三郎	日本学術振興会	1月26日
HIP の現状と問題点	広田 和士・長谷川安利 市来崎哲雄	日本学術振興会	1月26日
ZnO 及び不純物添加 ZnO の欠陥構造と酸素 拡散	白崎 信一	総合研究 (A) 集会	1月29日
酸化物結晶相互間でのイオン交換反応について	小野 晃	日本岩石鉱物鉱石学会	2月2日
21世紀のセラミックスを悟る	高橋紘一郎	窯業協会パネル討論会	2月3日
モンモリロナイトのインターカレーション ニューセラミックスの焼結技術	遠藤 忠 下平高次郎	C化学技術研究会 ファインセラミックス 焼結技術と破壊力学 および熱疲労の測定 技法	2月12日 2月12日
表面, 薄膜の光電子分光	青野 正和	応用物理学会	2月13日
h-BN 蛍光体	江良 皓	蛍光同学会	2月19日
非晶質皮膜の微細構造に関する電顕写真の解説	和田 健二	(社)金属表面技術協会	3月15日
Hydrothermal Leaching of Cesium and Strontium in litanates in Mobilization from aqueous Solutions	藤木 良規・小松 優 佐々木高義・田中 廣吉	水熱反応国際シンポジウム	3月25日
新しいガラス	牧島 亮男	日本ガラス技術研究会	3月25日
極性表面 TiC (111) の電子状態	藤森 淳・南 不二雄 津田 惟雄	日本ガラス技術研究会	3月30日
TiC (100) 表面の直衝突イオン散乱分光 (ICISS)	青野 正和・侯 印春 大島 忠平・大谷 茂樹 石沢 芳夫	日本物理学会	3月30日
CeB ₆ のNMR(II)	滝川 仁・安田 弘志 田中 高穂・石沢 芳夫	日本物理学会	3月30日
炭化タングステン(WC)のドハース、ファン アルフェン効果 (II)	石沢 芳夫・田中高穂 大谷 茂樹	日本物理学会	3月31日

★ M E M O ★

研 究 会

高圧合成研究会（第12回）6月15日「ダイヤモンド合成とキンバライト」（第13回）12月9日～10日「ダイヤモンド中の不純物分析」の議題で開催された。

チタン酸塩研究会（第6回）6月26日「イオン導電体研究の動向」（第7回）「粘土鉱物及び岩石のイオン吸着特性」の議題で開催された。

ガラス状態研究会（第25回）10月8日「中国における科学と工業」（第26回）12月3日「アーキメーシジ炉による窒化物と酸化物との高温融解反応について」の議題で開催された。

電子放射研究会（第11回）11月9日「アトムローブによる遷移金属炭化物の表面分析」(第12回)「遷移金属炭化物の電子放射特性」の議題で開催された。

結晶成長研究会（第27回）11月25日「結晶成長における融液内の対流」（第28回）12月3日「実験岩石等の諸問題」（第29回）2月22日「高圧雰囲気下における融液からの結晶成長」の議題で開催された。

焼結研究会（第29回）2月22日「固体化学におけるメカノケミストリー」の議題で開催された。

窒化けい素研究会（第16回）3月2日「炭化けい素の粒界」の議題で開催された。

ゲルマン酸塩研究会（第4回）3月16日「輝石型

構造をとる遷移金属ゲルマン酸塩について」の議題で開催された。

来 訪

2月17日 金 蔚青 中国上海硅酸塩研究所の研究所訪問があった。

3月1日 Dr. G. P. Smith 米国コーニングガラス社国際部長の研究所訪問があった。

3月12日 Prof. Hasan インド文部大臣(CSIR・Vice President) の研究所訪問があった。

3月18日 H. Zahariev 氏ほか ブルガリア代表团（6名）の研究所訪問があった。

一般公開のお知らせ

本年の科学技術週間の参加行事は次のとおりです。

参加行事 研究所一般公開

映画・スライド・ビデオ映写

一般公開日時

昭和57年4月15日(木) 10:00～16:00

公開場所 無機材質研究所内の主な研究設備

ダイヤモンドの合成研究，電子顕微鏡の観察，ガラス加工技術のデモンストレーションなどのほか，結晶モデルの指導を始めたくさんの企画があります。是非おいで下さい。

学 位 授 与

氏 名	論 文 名	授 与 年 月 日	授 与 大 学	学 位 名
月岡 正至	ペロブスカイト酸化物半導体の研究	昭和57年2月28日	東京工業大学	工学博士

発行日 昭和57年4月1日 第74号

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCH IN INORGANIC MATERIALS

〒305 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番

電話 0298-51-3351