

学 位 論 文 題 名

酸化物系セラミック表面の
酸化還元反応に基づくナノ複合化の研究

学位論文内容の要旨

MEMSに代表される次世代デバイスの高機能化・高集積化の流れの中で、ナノスケールの異材複合化技術は、近年ますます重要となっている。中でも、配線・電極用の金属部材と、絶縁・センサー用のセラミックス部材との複合化技術は機能の中心を担うことから、高機能化・高集積化が不可欠である。さらに、記録媒体・触媒等でもこの高度複合化技術が要求されており、ナノオーダーで制御する金属とセラミックスの複合化は、ナノテクノロジーを支える重要課題である。しかし、強度と形状自由度を両立するナノ複合化技術が存在しないのが現状である。

本研究では、セラミックス基材と固相、液相、気相間で進行する酸化・還元反応を利用した新しいナノ複合化技術の開発を目指し、複合化に最適な界面状態を、反応生成相の生成メカニズムと微構造解析に基づき提案する。すなわち、酸化物基材の構成元素である酸素と金属元素の、還元に伴う析出挙動に着目して、ナノ複合材料の解析を行い、新規合成法を示した。

第1章は、活性金属と還元生成物の酸素の反応を利用して、バルク異材同士をナノオーダーで複合化する手法を概説し、本研究の目的を明確にした。

第2章は、Ti-Ag-Cu 薄膜と Al_2O_3 の固相界面反応について述べた。その結果、薄膜内部では、低温側からCu-Tiの合金化反応が優先的に進行し、高温側では界面に $(\text{Ti}, \text{Cu})_6\text{O}$ 相が生成することを見出した。熱処理温度をパラメーターに界面反応挙動を調査し、この反応層は、Cu-Ti系金属間化合物の酸化反応により生成する可能性が高いことを示した。

第3章では、 $(\text{Ti}, \text{Cu})_6\text{O}$ の生成メカニズムを明らかにすることを目的とし、Cu-Ti薄膜と Al_2O_3 系を用いて $(\text{Ti}, \text{Cu})_6\text{O}$ 相の生成反応挙動を検討した。これにより、第2章で考察した、 $(\text{Ti}, \text{Cu})_6\text{O}$ 相はCu-Ti系金属間化合物と還元生成物である酸素との反応により生じるという界面反応モデルを実証した。また、 $(\text{Ti}, \text{Cu})_6\text{O}$ 相を含む界面近傍層内の、Tiの化学結合状態を分析し、界面ではTiが酸化物状態から金属状態へ連続して変化することを明らかにした。さらに、 $(\text{Ti}, \text{Me})_6\text{O}$ 相に着目して $(\text{Me} = \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})$ 、Ti-Me/ Al_2O_3 系界面反応メカニズムの共通性を検証する目的から、Ti-Ni/ Al_2O_3 系における界面反応を観察し、 $(\text{Ti}, \text{Ni})_6\text{O}$ 相の生成を確認した。これらの結果と、熱力学的考察により、Ti-Me/ Al_2O_3 系 $(\text{Me} = \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})$ の界

面反応を共通のモデルで説明できることを示した。

第4章では、Ti-Ag-Cu薄膜フィラーと Al_2O_3 とナノオーダーの界面反応層を利用した接合・複合化手法の実用性を検証するために、液相Ti-Ag-Cu薄膜と Al_2O_3 の濡れ性の確認し、薄膜層を介した Al_2O_3 とNbの接合実験を行った。液相を介した接合後の界面には、 $(\text{Ti}, \text{Cu})_6\text{O}$ 層に加えて、TiO層の生成が確認され、これら2層の界面を介して、高い接合強度($20\text{kgf}/\text{mm}^2$)を達成できることを示した。また、接合後の界面には、 Al_2O_3 基板に対してTiO層が高配向で成長している事実から、還元生成物が基板上で高温で成長する場合には、高配向で整合性良く成長する理想的な界面形態をとることを示した。

第5章では、2章から4章のまとめを、特に酸化物基材の還元生成物の反応挙動の視点から述べ、酸化物基材を構成している金属元素を利用したナノ複合化手法である選択還元法の可能性を示した。

第6章では、3価の酸化物を微量添加してMgO固溶体基材の表面へNiナノ粒子を優先析出させる新規の選択還元法について述べた。特に、3価の酸化物の添加効果をナノ組織と熱天秤による重量減少との両面から示した。

第7章では、新規の選択還元法をNi-Cu合金のナノ粒子の創製に拡張し、この方法の応用性の高さを示した。さらに、表面金属ナノ粒子と固溶体基材との、界面の配向性、並びに整合性の点から、ナノ粒子の密着性の高さを示した。最後に、この方法によりNi/MgO系ナノ複合材料としてハニカム形状の多孔体一体型触媒を作成し、メタンの炭酸ガス改質実験から触媒部材としての実用性を検証した。

以上、本論文は、セラミックス基材表面の酸化還元反応を利用し、酸化物基材の構成元素である酸素と金属元素の還元に伴う析出反応挙動を、特に反応層の微構造解析から明らかにするとともに、これら基材構成元素を利用した二つのナノ複合材料とその新規合成法を提案した。まず、構成酸素を利用した技術については、特定の界面生成相に着目し、他の合金系まで拡張した界面反応モデル、ならびに界面層を利用するナノ複合材料を提案した。つぎに、基材の構成金属を利用した技術については、従来からの選択還元法を改良し、還元生成物の表面へ選択析出する新規選択還元法を提案した。これらは、いずれも新しい技術であり、微小空間での異材複合化を可能にすることから工業的にも重要である。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 大 貫 惣 明

副 査 教 授 成 田 敏 夫

副 査 教 授 市野瀬 英 喜

副 査 教 授 黒 川 一 哉

学 位 論 文 題 名

酸化物系セラミック表面の

酸化還元反応に基づくナノ複合化の研究

ナノスケールでの異材複合化技術は、次世代デバイスの高機能化や高集積化の要望から、ますます重要となっている。特に、金属とセラミックスとの複合化は機能の中心を担い不可欠の技術である。さらに、この高度複合化技術はナノテクノロジーの中でも重要課題であるが、ナノオーダーの微細さで高強度と形状自由度を両立させる複合化技術は達成されていない。本研究はこの点に着目し、セラミックス基材と固相、液相、気相の間で進行する酸化・還元反応を利用した新しいナノ複合化技術の開発を目指したものである。特に、還元生成物である酸素と金属の反応析出挙動に着目して、新しいナノ複合材料とその合成手法を提案した。その主要な成果は次の点に纏められる。

① $\text{Ti}-\text{Ag}-\text{Cu}$ 薄膜と Al_2O_3 の固相界面反応を検討した結果、低温では $\text{Cu}-\text{Ti}$ 合金化反応が進行し、高温では $(\text{Ti}, \text{Cu})_6\text{O}$ 相が生成することを見出した。また、この反応層が $\text{Cu}-\text{Ti}$ 系金属間化合物の酸化反応で生成する可能性を指摘した。

② $\text{Ti}-\text{Cu}$ 薄膜と Al_2O_3 系のモデル実験から生成反応挙動を検討し、 $(\text{Ti}, \text{Cu})_6\text{O}$ 相は $\text{Cu}-\text{Ti}$ 系金属間化合物と還元生成物の酸素との反応から生成することを明らかにし、界面反応モデルを検証した。また、界面近傍層内での Ti の化学結合状態を分析し、界面では Ti が酸化物から金属状態へ連続して変化することを明らかにした。さらに $\text{Ti}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の界面反応を観察結果と熱力学的考察から、 $\text{Ti}-\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系 ($\text{Me}=\text{Cu}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 界面反応を共通のモデルから説明した。

③ 液相 $\text{Ti}-\text{Ag}-\text{Cu}$ 薄膜と Al_2O_3 の濡れ性を検討するとともに、薄膜層を介した Al_2O_3 と Nb の接合実験を行った。液相を介した接合界面で $(\text{Ti}, \text{Cu})_6\text{O}$ 層と TiO 層の生成を確認し、 20 kg f/mm^2 という高い接合強度が達成できることを示した。また、還元生成物が基板上で成長すると、高配向で整合性の良い理想的な界面形態をとることを明らかにした。

④ これまでに報告されている選択還元法を改良し、3 価の酸化物を微量添加から MgO 固溶体の表面へ Ni ナノ粒子を優先析出させる新しい選択還元法を提案し、これをナノ組織観察と熱天秤測定から実証した。

⑤新選択還元法をNi-Cu合金ナノ粒子の製造に適用して、この方法の応用性を示した。また、金属ナノ粒子と基材との配向性と整合性はきわめて高いことを示した。さらに新選択還元法をハニカム形状の多孔体一体型触媒（モノリス触媒）製造へ適用し、メタンの炭酸ガス改質実験から触媒部材としての実用性を検証した。

↓

これを要するに、著者は、活性金属と酸化物セラミックス基材と水素の反応を微細構造解析から検討し、基材の還元生成物の酸素と金属元素の析出反応挙動を明らかにするとともに、これを基にした新しい合成手法を提案し、ナノ複合材料の製造に適用することに成功した。これは従来には無い新技術であり、ナノ空間での異材複合化を可能にする点で工学的に重要であり、材料工学の発展に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格があるものと認める。