

TODAY



**金属蒸気を触媒として用いた
グラフェンの絶縁基板上直接合成**
(国研) 産業技術総合研究所
主任研究員 村上 勝久

平成 29 年度より一般財団法人金属系材料研究開発センターを事業管理機関として、戦略的基盤技術高度化支援事業（サポイン）にて、弊所で開発している金属蒸気を触媒に用いた絶縁基板上へのグラフェン直接合成技術のミニマルファブ装置化に取り組んでおります。その縁もあり、JRCM NEWS に寄稿する機会をいただきました。過去の JRCM NEWS を拝見しますと、各分野で理事・教授など要職に就かれている方の記事が多く、私のような若手の研究員には荷が重いですがどうぞよろしくお願ひいたします。今回は、私が現在進めている研究とサポイン事業での取り組みについてご紹介させていただきます。

私は現在、グラファイト一層の原子層であるグラフェンの絶縁基板上への直接合成手法の開発とその電子デバイスへの応用を推進しております。グラフェンは高い電子移動度、優れた光透過率、高い比表面積、機械的強度を有することから、次世代高速トランジスタ、透明電極、スーパーキャパシタの電極材料など、様々な分野での応用が期待されています。電子デバイスや透明電極への応用では、層数を制御した結晶性の良いグラフェンの大面積合成が重要な課題となっています。現在広く用いられているグラフェン成膜手法は銅箔上への化学気相成長です。しかしながら、電子デバイスや透明電極の作製のためには、ウェットプロセスによって Cu 箔をエッチングし、絶縁基板上へグラフェンを転写する必要があります。この転写プロセスの際に、グラフェン表面の汚染、欠陥や皺が生じてしまいます。また、転写プロセスは繊細で時間のかかるプロセスであり、使用した銅箔をすべて溶解してしまうため、量産性、コスト、環境負荷において課題が多くあります。産業応用の観点からすると、①高品質なグラフェンを層数制御し大面積に合成可能、②転写プロセスを必要とせず任意の絶縁基板上へ直接合成可能、③使用する触媒金属が再利用可能または少量、④ 400 度以下の低温で合成可能という 4 つの条件が要求されます。

私たちの研究グループでは、上記 4 つの条件を満たすグラフェン合成手法の開発を目標として、グラフェンの触媒となる Cu や Ga などの金属を蒸気にして、グラフェンの原料となる炭化水素ガスと混合して供給する、絶縁性基板上へのグラフェン直接合成手法の開発に取り組んでいます。

これまでに、Ga 蒸気を触媒として用いることにより絶縁基板上へのグラフェンの直接合成に成功していましたが、金属蒸気の供給に 1050 度の高温加熱を用いていたため、グラフェン合成の低温化が実現していませんでした。サポイン事業での技術開発のメインテーマはこの金属蒸気発生とグラフェン合成温度の低温化にあり、新たに金属蒸気の発生源にプラズマ方式を採用することを提案し現在開発を進めております。グラフェン合成領域の前段で、プラズマスパッタによる銅金属蒸気の生成とグラフェンの原料となる炭化水素の分解を同時に行うことにより、400 度の低温でのグラフェン合成に成功しました。現在はグラフェンの結晶性向上に向けて条件探索を行っております。サポイン事業にて、この方式を用いたミニマルファブ用グラフェン合成装置の試作を推進しており、この秋にプロトタイプ機が完成する予定です。サポイン事業終了の平成 32 年末に商品化できるように鋭意開発を推進しております。

| 従来技術 | 新技術 |
|---|---|
| 銅箔上へのグラフェンの熱CVD合成装置 従来型熱CVD装置 | 金属蒸気触媒CVD技術を用いたミニマルファブ用絶縁基板上グラフェン直接合成装置 |
| | |
| 銅箔上グラフェン転写プロセス 複雑な工程による低生産性 | 金属蒸気触媒CVD成膜のイメージ図 石英基板上に直接成膜したグラフェン |
| | |
| 従来技術の課題 ・大型装置 ・銅箔上への合成 ・絶縁・半導体基板への転写 | 新技術の特徴 ・装置の超小型化 ・絶縁・半導体基板上への直接合成 ・触媒使用量ミリグラム以下 |
| グラフェンの応用が進まない。 | 触媒供給システムの低温化・省エネルギー化 |
| ・高い消費電力 (7~10kW) ・高コスト、低生産性 ・高環境負荷 (触媒金属再利用不可) ・プロセス汚染 | ・低消費電力 (1 kW以下) ・低コスト、高生産性 ・低環境負荷 (触媒使用量ミリグラム以下) ・プロセス汚染無し |

サポイン事業で推進しているミニマルグラフェン成膜装置の概要

INTERMAG2018 国際会議

高効率モーター用磁性材料技術研究組合

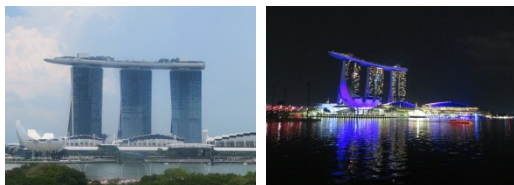
主席研究員 谷川 茂穂

1. はじめに

JRCMでは、平成24年度より開始された新エネルギー・産業技術総合開発機構委託業務「次世代自動車向け高効率モーター用磁性材料技術開発」プロジェクト（以下"MagHEM"）において、特許および技術動向調査活動を実施している。上記活動のひとつとして、4月24～28日にシンガポールで開催された、IEEE主催の国際磁気学会「INTERMAG2018」に参加し、磁性材料（軟磁性材料、永久磁石）およびモーターに関する技術動向の調査を実施したので、その概要を報告する。

2. 会議の概要

会場は、シンガポールのリゾートエリアマリーナベイを望む、マリーナベイサンズコンベンションセンターである。本年度の参加者は1,500人弱で、例年より200名程度少ない。特に日本、欧米からの材料研究者の参加が少ないという印象を受けた。プレゼンテーションは、オーラル9セッション、ポスター約8セッションが同時並行的に進められた。



INTERMAG2018 会場および隣接するホテル

3. 軟磁性材料

軟磁性材料に関連するセッションは3セッション（ナノ粒子や高周波磁性材料、フェライトを除く）あり、発表件数は約40件であり、例年よりやや少ない。材料分野別の内訳を、図3-1に示す。アモルファス・ナノ結晶材料関係の論文が11件、電磁鋼板を含むFe基軟磁性材料関係の論文が17件（内電磁鋼板は8件）、その他（軟磁性マイクロワイヤーなど）が11件であった。

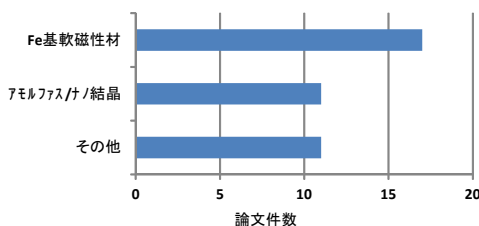


図3-1 軟磁性分野別論文件数

図3-2に地域別の論文件数を示す。日本が、11件で約40%、中国が5件で約18%、欧州が12件で43%となっている。論文のほとんどが大学や公的研究機関からの発表であった。

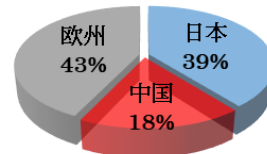


図3-2 軟磁性地域別論文件数

3.1 アモルファス、ナノ結晶材料

アモルファスおよびナノ結晶材料に関しては、表3-1に示す国、地域からの講演があった。

表3-1 地域別論文件数（アモルファス、ナノ結晶）

| 地域 | 日本 | 中国 | 欧州 |
|------|----|----|----|
| 論文件数 | 5 | 2 | 4 |

アモルファス材料では、ガス噴霧法などによる粉末材料の研究発表が多く、トピックス的な発表はなかった。ナノ結晶材料では、既に商用化されているFe基実用材料をベースにした研究が、欧州や日本の研究機関で行われている。ドイツの研究グループ（VAC、アーヘン工科大、ダルムシュタット工科大の共同研究）から、Coで置換したFe基ナノ結晶材料に関する興味深い報告があった。

BB-01: Influence of annealing time on structural and magnetic properties Fe-Co-Si-B-P-Cu
M. Kuhnt (Department of Materials Science, Technische Universität Darmstadt)

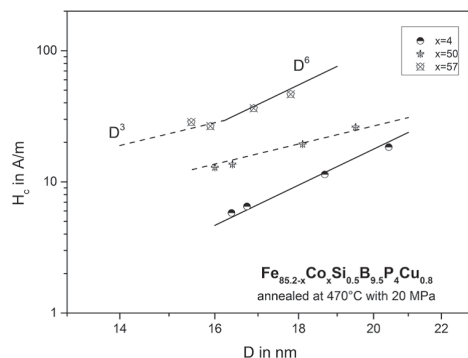


図3-3 保磁力と結晶粒径の関係（BB-01）

Fe-Co-Si-B-P-Cu系ナノ結晶材料の磁気特性（保磁力）の粒径依存性を熱処理条件との関連で調べた、材料はVAC社にて作製。Co添加したナノ結晶材料で、1.8T

超の高磁束密度と良好な軟磁性が実現されている。

保磁力の粒径依存性がCo量により変化し、Co量4および57at%では、ランダム磁気異方性モデル（結晶粒径の6乗則）に沿って変化するが、Co量が中間の50at%では粒径の3乗に比例し変化する。Co量により、結晶磁気異方性定数と磁気弾性定数がともに変化するためと考察している。

またルーマニアの研究グループからは、商用ナノ結晶材料（ファインメットおよびVITROPERM）にCoを置換した材料の熱処理温度によるマイクロ組織の温度変化を詳細に比較検討した研究成果が報告された。

日本からは、東北大学の牧野グループから、ガスアトマイズ法による細粒のアモルファス合金粉末の製造法に関する講演があった。（講演番号BB-02）

BB-02: Fabrication and properties of under 10 μm sized amorphous powders of high Bs soft magnetic alloy for high frequency applications.

T. Suzuki (Tohoku University)

研究対象には、高Bsナノ結晶材料「ナノメット」の粉末製造研究も含まれている。

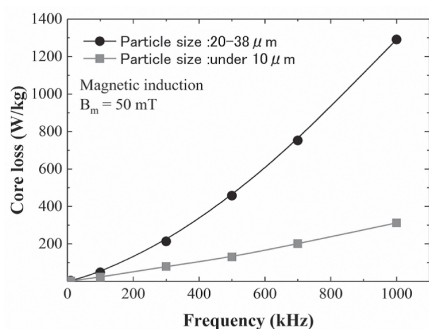


図 3-4 鉄損の周波数特性 (BB-02)

3.2 Fe 基軟磁性材料

Fe 基軟磁性材料論文の内、8件が電磁鋼板に関する研究で、材料評価や解析が大部分を占めている。内5件が、欧州の大学からの講演である。表3-2に、Fe 基軟磁性材料の地域別の論文件数を示す。

表 3-2 地域別論文件数 (Fe 基軟磁性材料)

| 地域 | 日本 | 中国 | 欧州 |
|------|----|----|----|
| 論文件数 | 6 | 3 | 8 |

産総研から良好な軟磁気性能を発現する、Fe-Mn粉末材料に関する講演があった。本材料はFe粉末を凌ぐ軟磁性材料として、最近グローバルに注目を集めている。（CB-01は招待講演）Mn0.1at%でBsが220emu/gで、Hcは80A/m以下という優れた軟磁性を示す。

CB-01: Magnetic properties and micro-structure of newly developed iron-based soft magnetic powders :N. Imaoka

CB-02: XAFS studies of the newly developed iron-based soft magnetic powders.:S. Yamamoto
粉末冶金研究センター (AIST)

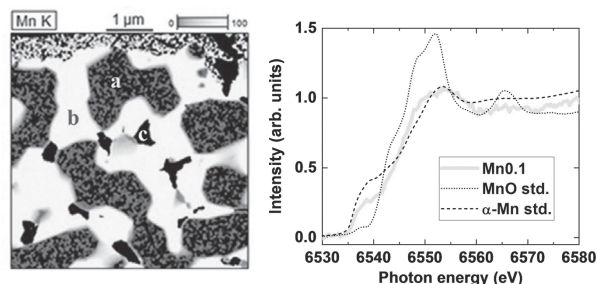


図 3-5 ミクロ組織と XAFS スペクトル (CB-01, CB-02)

4. 永久磁石

永久磁石のセッションは、9セッション（オーラル5、ポスター4）が企画され、登録論文数は、全部で約90件であった。

4.1 Rare Earth Transition Metal Borides

論文数は26件で、それらの国別の件数を表4-1に示す。中国からの、論文が16件で60%強を占める。Nd₂Fe₁₄B系磁石材料研究の論文を集めたセッションであり、日本からの講演4件は粒界近傍のNdの磁気異方性を第一原理計算で解析した(AB-01)、薄膜プロセスによる垂直磁化膜(AB-05)、マイクロマグネテックス理論による交換エネルギーの算出(BU-02)などの基礎的な研究成果が発表された。一方中国からの講演は、NdやPrの一部を、資源的に豊富なLaやCeなどの軽希土類元素を利用した材料に関する講演が8件と最も多く、次いでGBDプロセスなどの粒界改質に関する研究が5件あった。内3件は、粒界改質材に希土類水素化物を使用している。日本の自動車メーカーの研究に触発されたことが要因か、熱間加工磁石に関する研究発表も最近増加している。

表 4-1 国別論文件数 (Rare Earth Transition Metal Borides)

| 中国 | 日本 | シンガポール | その他 |
|----|----|--------|-----|
| 16 | 4 | 3 | 3 |

非RE酸化物を用いたGBDプロセスが中国南方工科大から提案されている。

AB-06: Development of non-rare earth grain boundary diffusion process for Nd-Fe-B permanent magnets.

Z. Liu, (South China University of Technology)

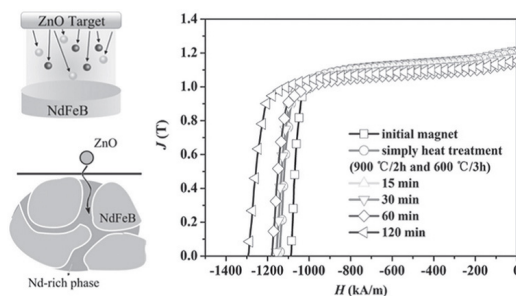


図 4-1 非 RE 酸化物による GBD 磁石 (AB-06)

4.2 Hard Magnets

日本からの論文が7件で最も多く、次いで中国の4件となっている。研究分野は、1/12型R-T化合物、Mn

基礎磁性材料の論文が各々 5 件で、その他は L1₀ 型 Fe-Ni、Fe-N 化合物、R₅Fe₁₇ などである。大半は物性研究や計算科学的アプローチによる基礎的な研究である。

表 4-2 国別論文件数 (Hard Magnets)

| 日本 | 中国 | 欧州 | 米国 | その他 |
|----|----|----|----|-----|
| 7 | 4 | 6 | 2 | 3 |

日本からは 1/12 型化合物に関する ESICMM での研究成果や東北大からのアモルファス結晶化法による L1₀ 型 Fe-Ni 粉末、千葉工大からのメルトスピニング法による RE₅Ti₁₇Ti_x 磁石などの論文発表があった。

HB-01: Microstructure and magnetic properties of anisotropic polycrystalline Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₂ thin films with ThMn₁₂ structure. : D. Ogawa (ESICMM), (NIMS)

薄膜プロセスによる、安定化元素をドーピングしない Sm-Co-Fe 垂直磁化膜に、Cu を後処理で拡散浸透させた。

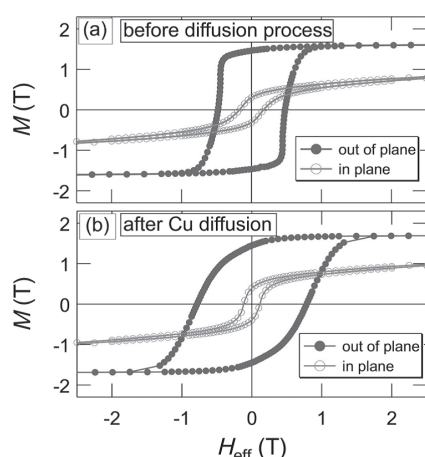


図 4-2 薄膜 Sm-Fe-Co 磁石の磁化曲線 (HB-01)

欧米からの講演は、1/12 型化合物や Mn 基化合物 (MnAlC, MnGa など) に関する講演が中心である。

HB-03: Intrinsic Magnetic Properties of SmFe_{12-x}V_x Alloys with reduced V-content.

A.M. Schonhobel1, (BCMaterials, Leioa, Spain)

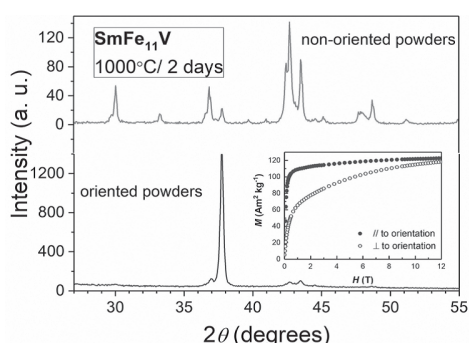


図 4-3 SmFeV 粉末の XRD および異方性 (HB-03)

1/12 構造安定化元素として V を、用いて作製した粉末の構造解析および磁気特性。

4.3 ナノ構造磁石・プロセスなど

シンポジウム講演 6 件を除く、以下のセッションの国別論文件数を表 4-3 に示す。

- Hard Magnetic Materials and Processing
- Nano Structured Hard Magnetic Materials
- Hard Magnetic Materials

中国からの論文が 16 件と最も多く、次いで欧州の 9 件、シンガポールおよび日本からの 4 件となっている。

表 4-3 国別論文件数 (Magnetic Materials)

| 中国 | 日本 | 欧州 | シンガポール | その他 |
|----|----|----|--------|-----|
| 16 | 4 | 9 | 4 | 7 |

5. モーター関連分野

モーターに関連するセッションは 18 セッション設定されており、永久磁石同期モーターやリラクタンスモーターに関する論文を集めたセッションが「Permanent Magnet and Reluctance Machines」として 6 セッション設けられ、88 件の論文が投稿されていた。その地域別の論文件数を図 5-1 に示す。中国からの投稿が 46 件 (52%) と全体の半分強を占める。

韓国 19 件 (22%)、日本 6 件、台湾 4 件を合わせた東アジアからの論文が全体の 85% 占めることが特徴的である。

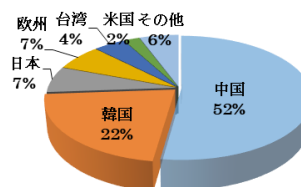


図 5-1 地域別論文件数 (モーター)

6. 所感

磁性材料分野では、Nd-Fe-B 系磁石と電磁鋼板という、高度に洗練された磁性材料が存在するため、新材料に対するハードルは高いが、各国で探索されている新材料の今後の進展を、継続し注視してゆきたい。

理事長交代のお知らせ

平成 30 年 5 月 25 日付で理事長が交代いたしました。
 (新任) 井上 昭彦 (新日鐵住金株式会社 副社長)
 (辞任) 宮坂 明博 (新日鐵住金株式会社 常任顧問)

The Japan Research and Development Center for Metals
 JRCM NEWS / 第 380 号

内容に関するご意見、ご質問は JRCM 総務企画部までお寄せください。
 本書の内容を無断で複写・複製・転載することを禁じます。

発行 2018 年 6 月 1 日
 発行人 小紫 正樹
 発行所 一般財団法人 金属系材料研究開発センター
 〒105-0003 東京都港区西新橋一丁目 5 番 11 号 第 11 東洋海事ビル 6 階
 TEL (03)3592-1282 (代) / FAX (03)3592-1285
 ホームページ URL <http://www.jrcm.or.jp/>
 E-mail jrcm@oak.ocn.ne.jp