

増本特殊構造物質プロジェクトの研究成果

目次

1. アモルファス金属超微粒子	2
2. ガス元素を含むアモルファス金属薄膜	5
3. 2元系アモルファス酸化物	8
4. 水溶性アモルファス複合酸化物	10
5. Bi-Zn-Fe-O系強磁性アモルファス酸化物	12
6. 鉄一酸素系垂直磁気異方性薄膜	14
7. 高結晶性CVD-BN材の製造	16
8. 透明BN-Si ₃ N ₄ 複合セラミックス	18
9. B-Si-N系セラミックス薄膜	20
10. B-N-Ti系複合セラミックス材料	22
11. 層間化合物薄膜	24

1. アモルファス金属超微粒子

アモルファス金属超微粒子膜,垂直磁気記録媒体

研究成果の概要

1) 製法

イオン化した Ar ガスで基板をエッチングする方法により、基板上に直径 5\AA 前後の微細な突起を作成し、その上にアモルファス金属をスパッター堆積させることによりアモルファス金属超微粒子及びその基板の累積体の作成法を開発した。

1. プラズマエッチングによる基板の作成

サッカロース、ポリアミド、ポリイミド等のポリマー基板にスパッター装置で、Ar ガスエッチングによって、図 1(a)の様に、多数の微細突起を作成する。

2. スパッタリングによる超微粒子の作成

目的のアモルファス金属を作るための合金をターゲットとし、スパッター蒸着装置内で、上記エッチング基板上に、アモルファス金属超微粒子を図 1(b)の様に堆積させる。

- ・基板を溶かせば、アモルファス金属超微粒子が孤立粒子として回収される。
- ・基板に蒸着させたものは、超微粒子で被覆された柱状の微細構造を持つ膜乃至累積体が得られる。(写真)

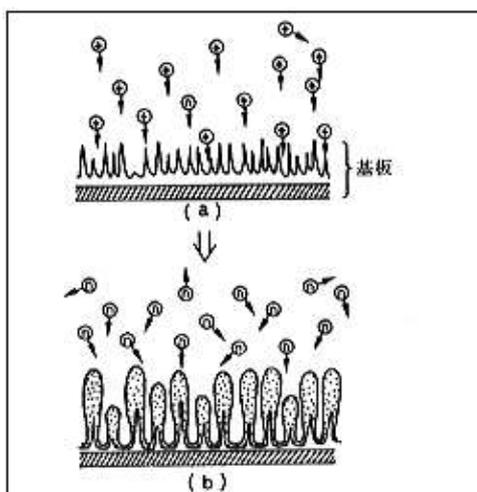


図 1: アモルファス金属超微粒子の作製原理

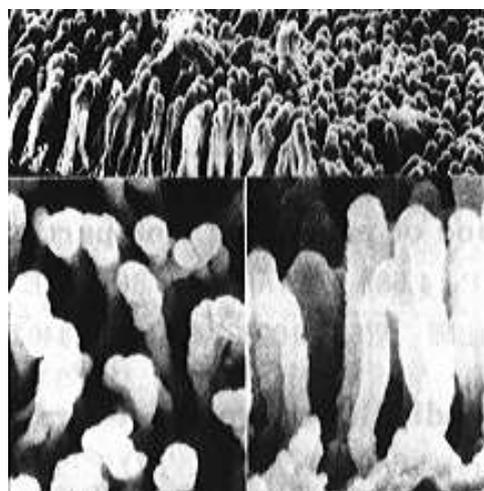


写真: エッチング後のポリイミド基板上に作成したアモルファス Fe-B 超微粒子

2) アモルファス超微粒子の特徴

1. 粒子性状: 得られる超微粒子は、 $100\sim 200\text{\AA}$ 径の更に小さい微粒子より成り、アモルファスの特性と超微粒子の特性を併せ持つ。その比表面積は $20\sim 30\text{m}^2/\text{gr}$ である。
2. 強磁性アモルファス合金超微粒子の磁化特性、微細突起を持つ基板に蒸着させた膜は、その構造から大きな垂直磁気異方性を持ち、高密度記録ができる。

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) アモルファス金属超微粒子及び微細柱状組織を持った同粒子膜
- 2) 用途:高密度磁気記録媒体、高感度ガスセンサー等への応用
 - ・超微粒子として選択性の高い触媒や高効率水素吸蔵材などへの応用
 - ・セラミックス、ポリマーなどとの複合化による新機能材としての応用

特許出願

1) 微粒子の製造方法

特 願：第 1458022(昭 63.9.9)特願昭 58-109231(昭 58.6.20)

出 願 人：新技術開発事業団、(株)リケン、(財)電気磁気材料研究所、増本健

請求の概要：高密度微細突起を有する基板に、気相中より原子又は分子を入射堆積させることで、これを柱状又は粒状の微粒子として成長させる方法。

2) 超微粒子の製造方法

特 願：昭 58-144923(昭 58.8.10)特開昭 60-39106(昭 60.2.28)

出 願 人：1)と同じ

請求の概要：1)に関連したもので、不活性ガスと反応性ガスの混合ガス中でスパッタリングすること、イオン化したガスで突起基板にエッチングする方法等。

3) 垂直磁気記録媒体及びその方法

特 願：昭 59-171505(昭 59.8.20)特開昭 61-50211(昭 61.3.12)

出 願 人：1)と同じ

請求の概要：上述微細突起上へ強磁性物質を柱状均一に堆積させた垂直磁気記録媒体。基板条件、作成方法などの規定を含む。

《外国出願》

1) Method of producing fine particles.

USP4,584,078(April 22'86)EPC(英、西独、仏、オランダ)出願

国内出願 昭 58-109231,昭 58-144923 に同じ

2) Perpendicular magnetic recording medium and production process thereof.

USP4,688,130(Aug.18.'87)EPC(英、西独、仏、オランダ)出願

国内出願 昭 59-171505 に同じ

報告書他

- 1) 大沼繁弘:増本プロジェクト研究概要集 P.27(1986年11月)新技術開発事業団、「アモルファス金属超微粒子」
- 2) 大沼繁弘他:J.Mag.Material(1986年4月)「非晶質(Fe-Co)80B20超微粒子の磁性」
- 3) 大沼繁弘他:日本金属学会(1986年4月)「スパッタ法により作製したCo及びNi超微粒

子の磁性」

- 4) 大沼繁弘他:第 5 回液体急冷金属国際会議(1984 年 9 月)「スパッター法による非晶質金属超微粒子」
- 5) 大沼繁弘他:日本応用磁気学会(1986 年 11 月)「アモルファス金属超微粒子の磁性」
他多数の発表あり

2. ガス元素を含むアモルファス金属薄膜

超微細 2 相アモルファス薄膜,アモルファス金属強磁性薄膜

研究成果の概要

固体化合物のスパッターリングにより従来困難であったガス元素を多量に含んだアモルファス合金を製れることがわかった。したがって、アモルファス化による結晶構造の変化、N、O、F 等のガス元素を添加することによる電子状態の変化の 2 つの効果により、従来の Fe-B 系アモルファス合金に比べて、1)透光性強磁性、2)高電気抵抗、3)高耐食性といった特性を有するアモルファス金属薄膜がえられた。下表にその製法と得られた薄膜の特長をまとめて示す。

	製 法	膜 の 性 状	特 性	用 途
Fe-B-N	高周波マグネトロン スパッター装置* Fe + hBN ターゲット	Feの多い強磁性アモル ファス相とFeの少ない 非磁性アモルファス相 の微細混相 (写真)	等方性高角形比 (90%) 透光性 高電気抵抗 $(2 \times 10^5 \mu \Omega \text{m})$	オーディオ VTRヘッド 高密度記録材 光スイッチ
Fe-B-O	高周波マグネトロン スパッター装置* Fe + B ₂ O ₃ ターゲット	同 上	高飽和磁束密度 (1.5T) すぐれた透光性 高角形比 高電気抵抗	同 上
Fe-Cr-B-O	同 上	同 上	同上+高硬度, 高耐蝕性	同 上
Fe-F (NiF) (CoF)	高周波マグネトロン スパッター装置* FeF ₃ 等の粉末	弗化物アモルファスと 弗素を多量に含んだ 立方晶との結晶	垂直磁気異方性, 強磁性, 透光性 高保磁力 (600~3000Oe) ファラデー係数 (He-Ne $1 \times 10^{10} / \text{cm}$)	光磁気記録材 光磁気シール ド材
Fe-B-F	同 上	同 上	同上+高カー回転角	同 上

表：ガス元素を含むアモルファス金属薄膜の製法と特性

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) ガス元素(N、O、F 等ハロゲン元素)を含むアモルファス金属薄膜の製法
- 2) 特に F を含むものは強磁性、透光性、垂直磁化特性を有す。
- 3) 用途：表に示した様に透明磁性材料として光スイッチ材、コンピューター用記録材、強磁性材として磁気ヘッド、高周波用鉄心材、半硬質磁石、その他電磁部品、磁気シールド材など多方面に利用出来る。

特許出願

- 1) 窒素を含む非晶質合金

特 願：昭 59-7319(昭 59.1.20)特開昭 60-152651(昭 60.8.10)

出 願 人：新技術開発事業団、ソニー (株)

請求の概要：MxLyNz(但し M:金属、L:B、Si など)の組成より成る製法上 N₂ ガスを使用しないで作られた N を含むアモルファス合金。x、y、z 及び N を含む合金、化合物の規定。

2) 酸素を含む強磁性非晶質合金及びその製造法

特 願：昭 59-134105(59.6.30)特開昭 61-15941(昭 61.1.24)

出 願 人：新技術開発事業団、カシオ計算機（株）

請求の概要： $M_xG_yO_z$ (M:金属、G:B、Si、Ge 等)組成より成るスパッターによる強磁性アモルファス合金膜、 x 、 y 、 z の組成範囲の規定。

3) アモルファス磁性薄膜

特 願：昭 60-162930(昭 60.7.25)特開昭 62-24605(昭 62.2.2)

出 願 人：新技術開発事業団、東北金属工業（株）

請求の概要： $Q_xM_yR(100-x-y)$ (Q:ハロゲン元素、M:B、C、A=、Si 等、R:Fe、Co)なる組成のアモルファス磁性薄膜。 x 、 y の範囲の規定を含む。

4) ハロゲンガス含有薄膜の作製法

特 願：昭 60-169706(昭 60.8.2)特開昭 62-30871(昭 62.2.9)

出 願 人：新技術開発事業団、東北金属工業（株）

請求の概要： R_xM_{100-x} (R:ハロゲン元素、M:その他元素)なる組成の薄膜の作製法。

5) 強磁性光透過膜及びその製造法

特 願：昭 60-226831(昭 60.10.14)特開昭 62-86807(昭 62.4.21)

出 願 人：No.3 に同じ

請求の概要： $J_xL_yQ(100-x-y)$ (J:ハロゲン元素、L:B、C、Si、A=等、Q:Fe、Co)なる組成の標記膜とその製法。 x 、 y の範囲の規定を含む。

6) 高カー回転角を有する膜及びその製造法

特 願：昭 61-168093(昭 62-7.18)特開昭 63-107008(昭 63.5.12)

出 願 人：3)に同じ

《外国出願》

1) Nitrogen containing amorphous alloy.

USP4,623,408(11.18.'86)EPC(英、西独、仏、オランダ)出願

国内出願 昭 59-007319 に同じ

2) Oxygen-containing ferromagnetic amorphous alloy and method of preparing the same.

米国出願(6.20.'85)EPC(英、西独、仏、オランダ)出願

国内出願 昭 59-134105 に同じ

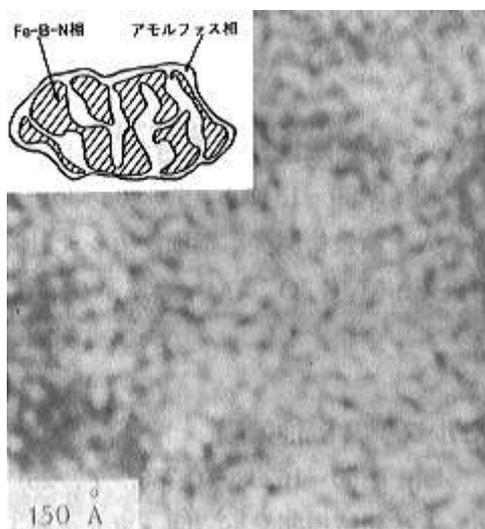
3) Thir-film having large kerr rotation angle and production process thereof.

米国出願(7.8.'87)EPC(英、西独、仏)出願

国内出願昭 61-168093 に同じ

報告書他

- 1) 菅原英州:増本プロジェクト研究概要集 P.15(1986年11月)新技術開発事業団、「フロライド系透光性垂直磁化膜」
 - 2) 菅原英州他:昭61年日本金属学会・春期大会発表「Fe-B-F膜の磁気及び光磁気特性」
 - 3) 菅原英州他:日本応用磁気学会論文特集号(昭63年)「3d遷移金属フロライド系垂直磁化膜の磁気光学特性」
 - 4) 菅原英州他:学振アモルファス材料第147集(昭61年12月)「フロライド系透光性垂直磁化膜の特性」
- その他多数発表あり



写真：Fe-B-N系アモルファス合金膜の微細組織

3. 二次系アモルファス酸化物

液体急冷複合酸化物系アモルファス、新機能材料の合成

研究成果の概要

ガラス形成能の大きい4配位結合が可能な金属イオンからなる V_2O_5 と TeO_2 、ガラス形成能が小さく6配位結合の Bi_2O_3 を夫々ホスト酸化物とし、それらにイオン半径の異なる種々の金属、半金属イオンを含む酸化物を組み合わせた、全く新しい50種以上の2元系アモルファス酸化物を合成しその性状を調べた。

1) 製法

単ロール式液体急冷装置により、 $5 \times 10^4 \sim 10^6$ DEG C/sec の速度で冷却。急冷試料は厚さ $10 \sim 30 \mu m$ のリボン状薄帯。

2) 二元素アモルファス酸化物の性状

図1に V_2O_5 系のアモルファス領域と、転移及び結晶化温度の例を示す。Vでは同等又はより大きいイオン半径を持つ元素との組み合わせでアモルファス化する。

3) 利用方法

アモルファス酸化物は下記の種々の用途があると共に、熱処理による再結晶化で、均一超微細結晶の焼結セラミックス原料にもなる。

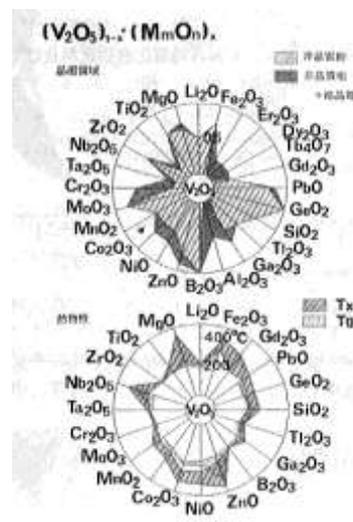


図1： $(V_2O_5)_{1-x} \cdot (M_mO_n)_x$

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 全く新しい組み合わせの2元系アモルファス酸化物の合成とその特性
- 2) 用途：磁性材料、光応答性磁性素子、温度感応性磁性素子、磁気記録材、イオン伝導材、磁気テープ、触媒、誘電体材料、光-電気スイッチング素子、熱-電気スイッチング素子又、熱処理により配向性多結晶材料が得られ、これらは光メモリー材、光電素子、光スイッチ、各種センサーなど多方面の用途がある。

特許出願

- 1) ビスマス-ホウ素系非晶質化合物及びその製造法

特 願：昭57-114651(昭57.6.30)特開昭59-8618(昭59.1.17)

出 願 人：新技術開発事業団、大塚化学(株)

請求の概要： $(B_2O_3)_x(Bi_2O_3)_{1-x}$ の組成を有する非晶質化合物で、その組成xの範囲、急冷方法などを含む。

2) 鉄-バナジウム系非晶質化合物材料及びその製造法

特 願：昭 58-79739(昭 58.5.6)特開昭 59-203730(昭 59.11.17)

出 願 人：請求の範囲は 1) に同じ。

他に同様の非晶質化合物に関する 53 件の出願がある。主なホスト化合物は、 Bi_2O_3 -、 V_2O_5 -、 TeO_2 -、 Fe_2O_3 -である。

尚利用例として次の出願がある。

3) アモルファス感湿材料

特 願： 昭 58-246533(昭 58.12.28)特開昭 60-141623(昭 60.7.26)

出 願 人：1) と同じ

請求の概要： Bi_2O_3 - V_2O_5 、 Bi_2O_3 - Fe_2O_3 、 TeO_2 - Fe_2O_3 、 TeO_2 - V_2O_5 系のアモルファス化合物又は配向性多結晶体からなる感湿材料

報告書他

1) 増田修二他:昭 61 年窯業協会年会(昭 61.5.12)“液体急冷法による新材料の開発－液体急冷法 2 元系非晶質酸化物の合成と非晶質化領域”

4. 水溶性アモルファス複合酸化物

V₂O₅基 2 元系アモルファス酸化物のゲル膜、塗布型センサーの作製

研究成果の概要

1) 製法

1. 液体急冷法により V₂O₅基 2 元系アモルファス酸化物を作製。
2. V₂O₅基 2 元系アモルファス酸化物を水に融解し、この水和ゾル中に例えばメチルセルロース系ポリマーなど機能性高分子を溶解し、V₂O₅層間にインターカレートする。
3. このゾル液を基板に塗布、乾燥し、ゲル膜を得る。

2) 膜の構造(写真 1)

微視的には、層状構造を持つ V₂O₅ 繊維が網目状にからみ合い、その空間及び層間をゲスト物質が埋めた有機・無機ハイブリッド膜である。

3) 塗布型ゲル膜の利用

2 元系として V₂O₅-Ag₂O、V₂O₅-Li₂O、V₂O₅-SiO₂、V₂O₅-GeO₂ 等を試験した。これらの膜は、湿度変化により、電気電導度や光透過率が変化する特性を持っており、各種センサーとして利用出来る(写真 2)。

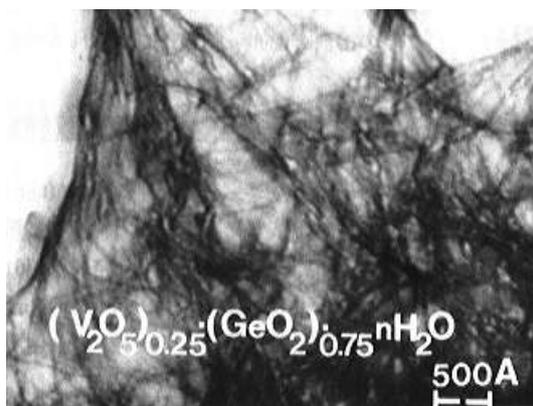


写真 1 : 塗布膜の網目状構造

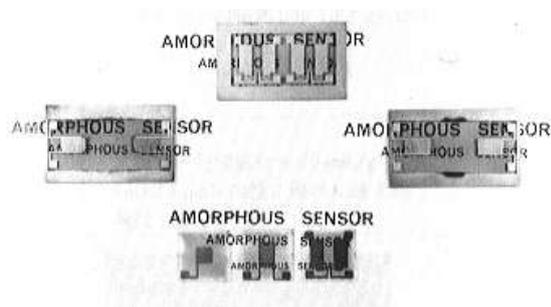


写真 2 : アモルファス塗布膜のセンサーへの利用

成果展開可能なシーズ、用途等

V₂O₅ 基本 2 元系アモルファス酸化物と有機高分子のハイブリッド薄膜
機能性塗布膜

用途・安価な書込み、再生可能な塗布型光ディスク

光フィルター、透光性導電膜、静電防止膜など機能性塗布膜の応用
湿度、温度センサー等への応用

インターカレーション母材(触媒)、コンポジット(導電性、耐熱性)

特許出願

1) 感応媒体

特 願：昭 60-251651(昭 60.11.18)特開昭 62-110143(昭 62.5.21)

出 願 人：新技術開発事業団、大塚化学（株） 日本光学（株）

請求の概要：一般式 $(V_2O_5)_{1-x}(M_yO_z)_x \cdot nH_2O$ で表される複合酸化物からなる感応媒体、前記の非晶質酸化物の溶液を塗布・乾燥してえられる感応媒体の製法他

報告書他

- 1) 犬伏昭嘉他:増本プロジェクト研究概要集(昭 61.11.4)新技術開発事業団「 V_2O_5 基 2 元系ゲル膜の特性と応用」
- 2) 大久保美香他:昭和 61 年窯業協会年会発表(昭 61.5.12)“液体急冷法による新材料の開発(3)及び(5)”
- 3) 増田修二他:6th CIMTEC World Congress on High Tech.CERAMICS(S.61.6.28)“湿度センサーに有用な塗布型有機セラミックス複合体薄膜”

5. Bi-Zn-Fe-O 系強磁性アモルファス酸化物

透光性強磁性アモルファス酸化物、Zn-Fe-O 系アモルファス薄膜

研究成果の概要

反強磁性材料のアモルファス化によって、Bi-Zn-Fe-O 系組成を主とする透光性・強磁性アモルファス酸化物材料を作製した。下表に研究成果の概要をまとめて示す。

	ロール急冷法	ICB蒸着法
製法	<ul style="list-style-type: none"> 溶湯をCuロールに吹きつける液体超急冷法 厚さ 10~20μm, 巾5mmのリボン状又はフレーク状アモルファス酸化物が得られる 	<ul style="list-style-type: none"> ICB蒸着装置(図1) 装置内真空度 3×10^{-4} torr 3種の金属を溶解, 蒸気をノズルから噴出させて急冷する 生成したアモルファスクラスタをイオン化, 酸化し基板に蒸着 基板上に0.5~1μ厚の薄膜を得る
Bi-Zn-Fe-O系の性状	<ul style="list-style-type: none"> $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{30}(\text{ZnO})_{20}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{50}$ 10μ厚, 茶褐色透光性リボン 室温での飽和磁化$\approx 25\text{emu/g}$ ZnO量の減で磁化量低減 	<ul style="list-style-type: none"> $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{30}(\text{ZnO})_{20}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{50}$ 0.8μ厚, 透光性薄膜(写真) 室温での飽和磁化 46emu/g 保持力 300 Oe ファラデー回転角 $0.8 \times 10^4 \text{deg/cm}$
Bi-Fe-X-O系の性状	<ul style="list-style-type: none"> $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{25}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{60}(\text{CaO})_{15}$ 10μ厚, 透光性リボン 飽和磁化$\cdot 17\text{emu/g}$ 	—
Fe-Zn-O系又はZnOの性状	—	<ul style="list-style-type: none"> $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{75}(\text{ZnO})_{25}$ 常温での飽和磁化$\approx 40\text{emu/g}$ ZnOは結晶配向性に優れた透光性薄膜となる

表:Bi-Zn-Fe-O 系アモルファス酸化物の製法と性状

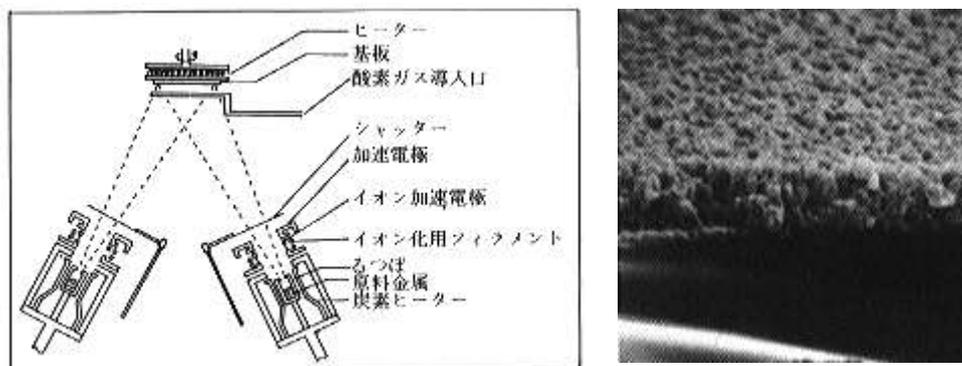


図1: クラスタガンと真空チャンパー内部の概略図 写真: Bi-Zn-Fe-O 系薄膜の SEM 像

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) Bi-Zn-Fe-O 及び Bi-Fe-(X)-O 系の透光性・強磁性アモルファス酸化物
- 2) 熱的に安定及び耐摩耗性の大きな薄膜乃至リボン状薄帯
- 3) 用途: 光磁気記録媒体、磁気によって光を制御する機能素子(光スイッチ、変調素子、アイソレーター等)、光磁気センサー、透明導電膜、圧電膜への応用

特許出願

1) 非晶質強磁性酸化物

特 願：昭 59-224654(昭 59.10.24)特開昭 61-101450.(昭 61.5.20)

出 願 人：新技術開発事業団、大塚化学（株）、日本光学（株）

請求の概要：一般式 $A_x(M_mO_n)_y(Fe_2O_3)_z$ において A の各種酸化物、M の各種元素、x、y、z の各種割合を規定した非晶質強磁性酸化物。

2) 可燃性ガス検知材料及びその製法

特 願：昭 59-221071(昭 59.10.19)特開昭 61-101448(昭 61.5.20)

出 願 人：新技術開発事業団、大塚化学（株）、日本光学（株）

請求の概要：一般式 $(Bi_2O_3)_x(M_mO_n)_y(Fe_2O_3)_z$ において M_mO_n の酸化物、x、y、z の割合を規定した非晶質相を 50%以上含む金属酸化物とその製法。

《外国出願》

1) Amorphous ferromagnetic oxides and process for preparing same.

米国出願(Sept.14.'87)EPC(英、仏、西独、オランダ)出願

国内出願 昭 59-224654 に同じ

報告書他

1) 松本明他:増本プロジェクト研究概要集 P.79(1986 年 11 月)新技術開発事業団「Bi-Zn-Fe-O 系透光性磁性薄膜」

2) 三寺正雄他:ibid p.7 「超急冷複合酸化物の磁性」

3) 太田進啓他 :Int.Conf.on Magnetism,Aug.'85“Preparation of Bi_2O_3 -ZnO- Fe_2O_3 ferromagnetic glasses”

4) 松本明他:第 33 回応用物理学会講演会(1986)“反応性 ICB 法による Zn-Fe-O 系薄膜の作製”

5) N.Ota 他:J.Magnetism and Magnetic Materials 54-57(1986)

6) A.Matsumoto 他:Proc.Int.Workshop on ICB Tech.p.201(1986)“Thin film formation of metal oxides by R-ICB technique”

その他多数の発表あり

6. 鉄-酸素系垂直磁気異方性薄膜

強磁性アモルファス鉄系薄膜、垂直磁気記録材料

研究成果の概要

1) 製法

RF2 極スパッター法による。ターゲットは Fe_2O_3 、Fe 及び添加元素の金属又は酸化物のシート、焼結ペレット又はそれらの複合で、ターゲットの組み合わせにより組成を制御。ガラス基板上等に磁性薄膜が形成される。

2) 磁性薄膜の性状

今回作製した薄膜と比較として現在実用化されている Co-Cr 薄膜の磁性を下表に示す。表からわかる様に、酸化鉄に Sn、Si、Co 等を添加することにより、十分な保磁力と磁気異方性が得られる。図 1 に室温における飽和磁化と組成との関係を示す。これらの結果より Co-Cr 系垂直磁化膜に比べて同等又は優れたものが得られたことがわかる。特に Fe-Co-O 系では飽和磁化、垂直磁気異方性とも大きいものが得られる。

組成	Ms飽和磁化 (emu/cc)	HcL保持力 (Oe)	Hk異方性磁界 (kOe)	膜厚 (μm)	
$\text{Fe}_{0.424}\text{O}_{0.482}\text{Sn}_{0.095}$	160	760	5.9	1.8	本研究
$\text{Fe}_{0.552}\text{O}_{0.448}$	188	800	3.5	1.8	
$\text{Fe}_{0.503}\text{O}_{0.447}\text{Al}_{0.044}$	250	800	3.1	2.5	
$\text{Fe}_{0.50}\text{O}_{0.444}\text{Si}_{0.044}$	726	1100	5.5	1.7	
$\text{Fe}_{0.383}\text{Co}_{0.145}\text{O}_{0.472}$	200	720	7.4	1.6	
$\text{Fe}_{0.431}\text{Co}_{0.146}\text{O}_{0.423}$	470	1320	7.0	1.4	
$\text{Co}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$	370	800	5.0	0.95	従来値

表:各種垂直磁気異方性膜の比較

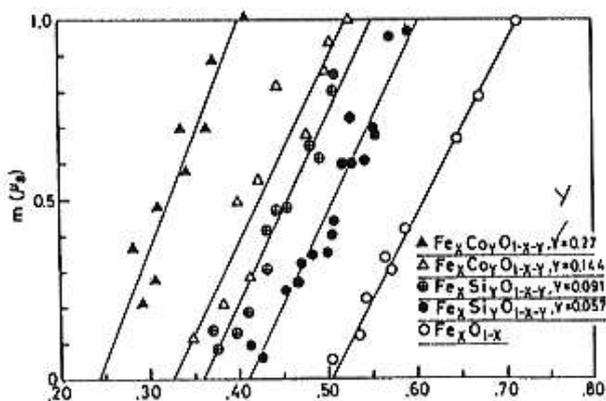


図 1 室温における $\text{Fe}_x\text{MyO}_{1-x-y}$ 組成と飽和磁化(M:Si、又は Co)

成果展開可能なシーズ、用途等

1) 動摩擦係数が小さく、耐摩耗性、耐食性にすぐれた垂直磁気異方性の大なる薄膜。

- 2) 安価な原料で、低温スパッタ法で製れる磁性薄膜。
- 3) 用途：有機フィルム上に成膜した垂直磁気記録式フロッピーディスク。アルミ基板上に成膜した垂直磁気記録式の固定磁気ディスク。

特許出願

1) 鉄酸化物系垂直磁気異方性薄膜

特 願：昭 60-107591(昭 60.5.20)特開昭 61-265808(昭 61.11.25)

出 願 人：新技術開発事業団、三井金属鉱業（株）

請求の概要： $Fe_xO_yM_z$ (M は Sn 及び Ge の 1 種又は 2 種)の組成の垂直磁気異方性薄膜、x、y、z の割合範囲の規定を含む。

2) 鉄酸素系及び鉄酸素アルミニウム系垂直磁気異方性薄膜

特 願：昭 61-55484(昭 61.3.14)

出 願 人：1) に同じ

3) 垂直磁気異方性薄膜

特 願：昭 61-71047(昭 61.3.31)特開昭 62-234307(昭 62.10.14)

出 願 人：1) に同じ

請求の概要： $Fe_xO_ySi_z$ の組成で、x、y、z の割合範囲の規定を含む

4) 垂直磁気異方性薄膜 (Fe-O-Co 系)

特 願：昭 61-144085(昭 61.6.20)

出 願 人：1)に同じ

《外国出願》

1) Iron-oxygen perpendicular magnetic anisotropic thin film.

米国出願(May.16.'86)EPC(西独、オランダ)出願

国内出願 昭 61-107591 及び昭 61-55484 に同じ

2) Perpendicular magnetization anisotropic thin film

米国出願(Mar.30.'87)EPC(西独、オランダ)出願

国内出願 昭 61-71047 及び昭 61-144085 に同じ

報告書他

- 1) 阿久津仲男他:増本プロジェクト研究概要集 P.99(1986 年 11 月)新技術開発事業団、「鉄-酸素系垂直磁気異方性薄膜」
- 2) 阿久津仲男他:The 24th Int.Mag.Conf.HA-10, April(1986) “Fe-Sn-O 垂直磁気薄膜”
- 3) T.Mizoguchi et,al.;J.Appl.Phys.61(8)15 April(1987)p.3158 “Iron-oxygen-based perpendicular magnetic thin films”

7. 高結晶性 CVD-BN 材の製造

CVD 法による BN 材の製造、アモルファス混相 BN 材

研究成果の概要

1) 製法

黒鉛基板直接加熱の cold-wall 式 CVD 装置により BN を気相合成

2) 合成条件と生成相の関係

原料ガス:BC₃+NH₃

希釈ガス:H₂

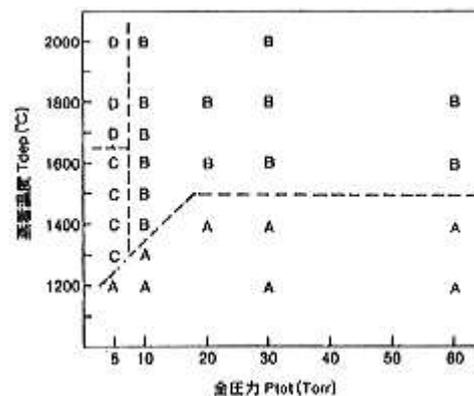
析出温度:1200~2000DEG C

全ガス圧:3~60torr

- ・ 図の様な各生成相が得られる。
- ・ 大部分は t-BN(乱層構造又はアモルファス)
- ・ 低温・高圧での生成層 A は透明である。
- ・ D、C 領域で高結晶性 h-BN、及び r-BN が得られる。

3) 各種 BN 材の性状

1. t-BN;A 領域 t-BN は透明であるが、密度小、空气中で変質。
2. r-BN;空气中安定な白色、高密度(≒2.1g/cm³)の高配向性板。組織を写真 1 に示す。
3. h-BN;5 回対称高結晶性板、外観を写真 2 に示す。これは空气中安定な機械的強度の大きな微細結晶構造板である。



図：CVD-BN 板の構造に及ぼす合成条件の影響

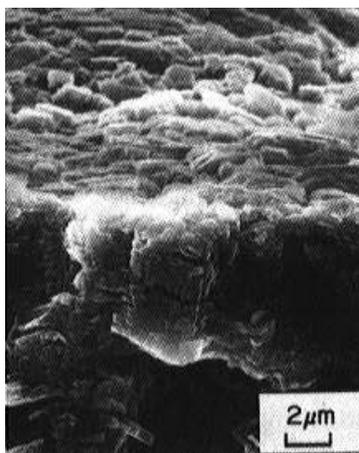


写真 1 r-BN 板の SEM 写真

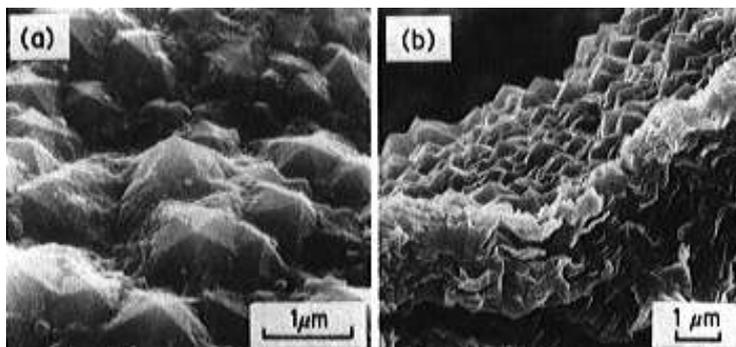


写真 2 高結晶性 h-BN 板の SEM 写真

(a)析出表面組織(b)破断面組織

成果展開可能なシーズ、用途等

CVD 法の操作条件と BN の生成相との関係が明確にされた。

従来法より緻密な h-BN、r-BN が CVD 法で合成される。

透明な t-BN が得られた。大気中安定化対策が必要。

用途:ルツボ、ノズル、モールドなど溶融金属鑄造部品、熱処理用部材、ベアリング、メカニカルシールなど機械部品、c-BN 材の原料、ホウ素拡散源

特許出願

菱面体晶系窒化ホウ素の製造方法(r-BN)

特 願：昭 60-41019(昭 60.3.4)特開昭 61-223183(昭 61.10.3)

出 願 人：新技術開発事業団、古河電気工業（株）、日本重化学工業（株）

請求の概要：CVD による BN 製法において加熱基板の周囲に N₂ 源ガス及び／又は希釈ガスの拡散層を設けて、基板上に r-BN 結晶を析出させる方法。基板温度は 600～1700DEG C とすること。真空度は 1～5torr が望ましい。

《外国出願》

1) Polycrystalline rhombohedral boron nitride and method of producing the same.

米国出願 887、096(7.3.'86)、EPC(英、仏、西独、スウェーデン)出願中

国内出願昭 60-41019 に同じ

報告書他

1) 松田敏紹:増本プロジェクト研究概要集 P.117(1986 年 11 月)新技術開発事業団、「高結晶性 CVD-BN 材料」

2) 松田敏紹他:第 23 回窯業基礎討論会発表(1985 年 1 月)「CVD 法による窒化ホウ素の合成と構造」

3) 松田敏紹他:5th European Conf.on CVD(1985 年 6 月)「化学気相析出窒化ホウ素」

4) 松田敏紹他:J.Mater.Sci.23509(1988)「化学気相析出窒化ホウ素の密度と析出速度」

5) 松田敏紹他:J.Mater.Sci.21649(1986)「化学気相析出窒化ホウ素の合成と構造」

他多数

8. 透明 BN-Si₃N₄ 複合セラミックス

安定な BN 系セラミックス材料、BN-Si₃N₄ ナノコンポジット、B-N-Si 系複合セラミックス

研究成果の概要

1) 高密度安定 t-BN(図 1)

1. 製法 CVD 法の操業条件

(原料ガス)BC₃-NH₃-H₂-SiC₄

(圧力)30torr(基板温度)1600DEG C 以上

(析出速度)0.2 mm/hr

2. 性状 組織は、t-BN 中に beta-Si₃N₄ の 30~50nm の微細結晶が分散したナノコンポジット。高密度、層はく離なし、空气中安定。

2) 透明 BN 材(図 2)

製法;CVD 法の操業条件

(原料ガス)BC₃-NH₃-H₂-SiC₄

(圧力)30torr(基板温度)1500DEG C 以下

透明材を得るための SiC₄ 流量と熱処理条件を図に示す。

3) c-BN/Si₃N₄ 複合セラミックス

製法;原料 上記 BN/Si₃N₄ コンポジット

(Si 32.5wt%含有、透明材)

製造;7GPa、1800DEG C の加圧処理

性状:beta-Si₃N₄ マトリックスに c-BN を分散した網目状構造の焼結体(写真)

成果展開可能なシーズ、用途等

1) 大気中安定、高密度の無色透明 B-N-S 系セラミックス板

2) 高密度、層はく離のない t-BN/Si₃N₄ ナノコンポジット材料

3) 強度、硬度大なる c-BN/Si₃N₄ 特殊コンポジット材料

4) 用途:ルツボ、ノズル、モールドなど熔融金属铸造部品、熱処理用治具材、ベアリング、メカニカルシール、工具など耐摩耗、耐熱、高強度機械部品、薄膜コーティング材

特許出願

1) 性質の改善された窒化ホウ素

特 願 : 昭 58-80061(昭 58.5.10)特開昭 59-207811(昭 59.11.26)

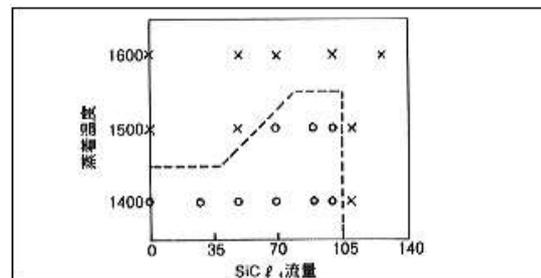


図 1 : BN-Si₃N₄ 複合セラミックスの透明性に対する析出条件の影響(○:透明、×:不透明) SiC₄ と BC₃ の流量は合計で 140SCCM とした。

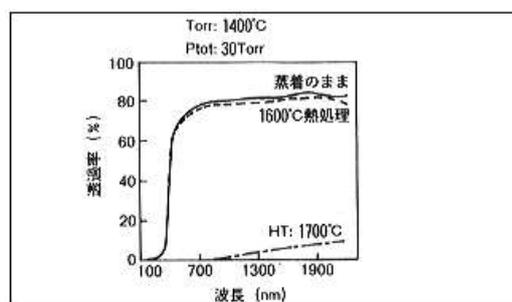


図 2 : BN-Si₃N₄ 複合セラミックスの透過率と
その熱処理による変化
(Si 含有量 : 29.6wt%、厚さ 0.76mm)

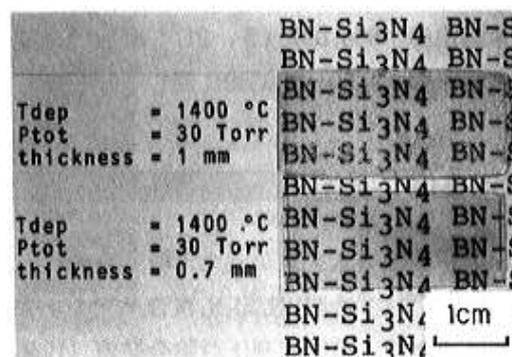


写真 : BN-Si₃N₄ 複合セラミックスの外観写真
(上 : 研磨前、下 : 研磨後)

出 願 人：新技術開発事業団、古河電気工業（株）、日本重化学工業（株）

請求の概要：気相合成の BN で、金属窒化物を 0.05～15wt%含有することでその性質を改善する。金属窒化物として Si_3N_4 、TiN、A=N 等が有用である。層はく離性、耐湿性などが改善される。

2) 安定性にすぐれた非晶質窒化ホウ素

特 願：昭 59-161525(昭 59.8.2)特開昭 60-155508(昭 60.8.15)

出 願 人：1) と同じ

請求の概要：気相合成の BN で、窒化ケイ素を 0.05～15wt%含有する安定性にすぐれた非晶質 BN。 $\text{BN/Si}_3\text{N}_4$ のアモルファス混相より成る。

3) 透明な BN 系セラミックス材料

特 願：昭 60-220389(昭 60-10-4)特開昭 62-83306(昭 62.4.16)

出 願 人：1) と同じ

請求の概要：元素構成(10～40wt%B、35～55wt%N、3～40wt%Si)を規定したアモルファス材料で 1600DEG C1hr の熱処理でも安定な透明 BN 材。無色透明である点の強調。

4) 透明性 BN 系セラミックスの製造方法

特 願：昭 61-106581(昭 60.10.4)特開昭 62-83379(昭 62.4.16)

出 願 人：1) と同じ

請求の概要：3) の構成元素で気相合成条件を析出温度 1400DEG C 以上、1600DEG C 未満、減圧下とする製造法

《外国出願》

1) Transparent BN-type ceramic material and method of producing the same.

米国出願 866,027(5.21.'86)

国内出願 昭 60-220389 に同じ

報告書他

1) 松波幸男:増本プロジェクト研究概要集 P.129(1986 年 11 月)新技術開発事業団 「透明 $\text{BN/Si}_3\text{N}_4$ 複合セラミックス」

2) 中江博之他:第 27 回高圧討論会発表(1986 年 10 月),「BN 基複合セラミックス燃結体の高圧力を利用する作製」

3) 中江博之他:日本化学会第 53 秋季年会発表(1986 年 10 月)「CVD 法による $\text{BN-Si}_3\text{N}_4$ 複合セラミックスの合成」

9. B-Si-N系セラミックス薄膜

X線マスクメンブレン用B-Si-N系薄膜、ECRプラズマCVD法によるBN膜の合成

研究成果の概要

1) X線マスク用B-Si-N系薄膜

・製法 B_2H_6 - SiH_4 - NH_3 - H_2 -Ar 反応系を用いた熱CVD法による。

図に原料ガス中のB/(B+Si)比と残留膜応力の関係を示した(NはB+Siの20倍モル)。

B/(B+Si)=0.8~0.95、基板温度700~900DEG Cの条件で低張力の膜を作製できる。

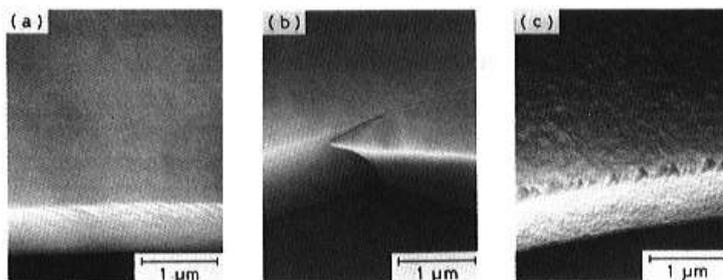
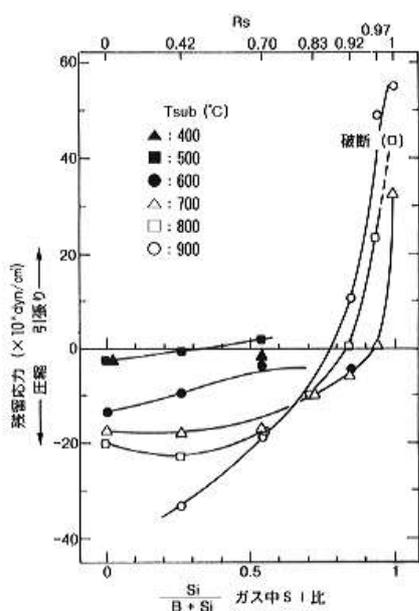
・膜の性状 可視光透過率：90%以上(400~700nm)

エッチング耐性:フッ硝酸、熱KOH水溶液とも10A/min以下

平面度：2myu m以下の優れたマスク基板が得られた。(写真)

2) ECRプラズマCVD法によるBN薄膜の合成

基板温度300度の低温で、耐湿性に優れた透明BN膜を合成する手法を確立した。



B-Si-N膜のSEM写真：

(a)RS=0.92,TSUB=900DEG C:

(b)RS=1(SiNX),TSUB=900DEG C:

(c)RS=0(BNX),TSUB=700DEG C:

(いずれも RN=20)

図：B-Si-N膜の残留応力:Si(100)基板(Ser.l)

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 軟X線の透過性、機械強度、可視光透過性の優れたBN系薄膜
- 2) ECRプラズマCVD法による低温での耐湿透明膜の合成法
- 3) X線リソグラフィー用マスク基板材として適当
- 4) 半導体チップ用の絶縁膜、保護膜への応用

特許出願

X線マスク用メンブレン及び製造法

特 願：昭 61-258337(昭 61.10.31)特開昭 63-114124(昭 63.5.19)

出 願 人：新技術開発事業団、古河電工（株）

請求の概要：少なくとも B、N、Si の 3 種類の元素より成り、その Si/B 原子比が 0.25 以上であること、気相合成で、原料気相中に含まれる B 及び Si に対する N の比率が 1 以上で合成される X 線マスク用メンブレン。

2) 窒化ホウ素膜の合成法

特 願：昭 61-225862(昭 61.9.26)特開昭 63-83273(昭 63.4.13)

出 願 人：新技術開発事業団、古河電工（株）、日本重化（株）

請求の概要：ECR プラズマ CVD 法での成膜条件の規定

《外国出願》

1) Membrane for use in X-ray mask and method for preparing the same.

米国出願 111,996(10.21.'87),英、西独、韓国出願中

内容は国内出願 昭 61-258337 に同じ

報告書他

1) 及部晃:増本プロジェクト研究概要集,P.137(1986年11月)新技術開発事業団

「X線マスクメンブレン用 B-Si-N 薄膜」

2) 前田敏彦他:第 47 回応用物理学会(1986年9月)「ECR プラズマ CVD 法による BN 薄膜の合成」

3) 前田敏彦他:第 8 回プラズマ化学国際シンポジウム(1987年8月)

「ECR プラズマ CVD 法による BN 膜の合成」

4) 及部晃他:第 25 回窯業基礎討論会発表(1987年1月)「CVD B-Si-N 薄膜の合成と評価」

10. B-N-Ti系複合セラミックス材料

BN/TiN コンポジットセラミックス、BN-TiN ナノコンポジット

研究成果の概要

1) BN/TiN コンポジット

1. 製法;CVD法 原料ガス $\text{BCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{-TiCl}_4$

基板温度 1200~1400DEG C

2. 性状;板状ナノコンポジット、3~5nm の TiN 結晶が BN 中に分散。

断熱性大。2.5wt%TiN 含有で高密度(2.17g/cm^3)のものが得られる。

2) B-N-Ti系複合セラミックス

1. 製法;CVD法 原料ガス $\text{BCl}_3\text{-N}_2\text{-H}_2\text{-TiCl}_4$ 基板温度 1000~1600DEG C

2. 性状;板状 B-N-Ti 系コンポジットで、B の固溶した TiN 相、N の固溶した TiB_2 相、及び Ti-B-N を含む相の混晶

硬度(ビッカース)22~31GPa

電気比抵抗 50~80 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$

成果展開可能なシーズ、用途等

1) Ti、TiN を含む新しい性状の BN 材

2) 通常の BN 材に比し、高強度、高密度で電気及び熱伝導度に特徴を持つ材料

3) 用途：耐熱、耐食、耐熱衝撃性などを活かした熔融塩、熔融金属、腐食性ガスのルツボ、モールド、保護膜など。電気絶縁材料、板・管・フェルト状などの高温断熱材料

特許出願

[1)、2)、3)が本材料に関する基本特許。4)は関連特許である。]

1) 性質の改善された窒化ホウ素

特 願：昭 58-80061(昭 58.5.10)特開昭 59-207811(昭 59.11.26)

出 願 人：新技術開発事業団、古河電工(株)、日本重化学工業(株)

請求の概要：気相合成の BN で、金属窒化物を 0.05~15wt%含有することで、その性質を改善する。金属窒化物として Si_3N_4 、TiN、A=N 等が有用である。層はく離性、耐湿性などが改善される。

2) 窒化チタンを含む窒化ホウ素とその製造法

特 願：昭 58-211036(昭 58.11.11)特開昭 60-108306(昭 60.6.13)

出 願 人：1) に同じ

請求の概要：1) は、金属窒化物としているが)本件は、TiN 0.05~10wt%を含む BN 材であり、気相合成における Ti と B の沈積源ガスにおける Ti/B 原子比を 0.005~0.45 とすることの規定を含む。異方性の強い材料となる。

3) チタン、ホウ素及び窒素より成る硬質材料

特 願：昭 59-190647(昭 59.9.13)特開昭 61-68323(昭 61.4.8)

出 願 人：1)と同じ

請求の概要：Ti 60～80wt%、B 1～31wt%、N 1～25wt%である導電性の高い硬質材料
窒化ホウ素複合セラミックス成形物の製造方法

特 願：昭 58-211035(昭 58.11.11)特開昭 60-103091(昭 60.6.7)

出 願 人：1)に同じ

請求の概要：下地として B-N-Ti 3 元系、表層として BN セラミックスを析出させた成形物

《外国出願》

1) Boron nitride containing titanium nitride, method of producing the same and composite ceramics produced therefrom.

米国出願 670,154(11.9.'84)EPC(英、西独)出願

国内出願 昭 59-211035,昭 58-211036 と同じ内容

報告書他

1) 中江博之他:5th European Conf.CVD(1985 年 6 月)「TiN 及び Si₃N₄ を含む BN の CVD 合成とそれらの性質」

2) 宇野直樹他:第 23 回窯業基礎討論会(1985 年 1 月)「CVD 法による BN-TiN 複合セラミックスの合成」

11. 層間化合物薄膜

双方向光制御記憶材料、光記録用薄膜

研究成果の概要

1) 製法

1. モンモリロナイト・コロイド水溶液をガラス基板に塗布、乾燥して膜を作製。
2. 上記薄膜をトリス(1、10-フェナントロリン)(又は2,2'-ビピリジン)ロジウム(III)錯体水溶液に浸漬し、モンモリロナイト層間に錯イオンを導入・固定する。
3. トリエタノールアミン塩化カリウム水溶液を塗布後、ガラス板、エポキシ樹脂でシールして記録体とする。

2) 層間化合物薄膜の特徴

1. 記録:波長 295~325nm の紫外光照射により、錯イオンの光還元で、吸収帯が変化し、光記録が出来る。写真に画像記録とその1部の消去例を示す。
2. 記録の消去:還元された錯イオンを酸化することで記録消去出来る。空気酸化、電解酸化、光増感電解酸化などの各種方法が利用できる。
3. 微小記録:He-Cd⁺レーザー光を収束して照射すれば、 $2\mu\text{m}\phi$ の微小スポット記録が可能。



写真1: 画像記録例
外寸 40mm×50mm



(a) 光記録例



(b) 光消去例

写真2: 半導体電極上に形成した層間化合物薄膜

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 層間化合物を用いた光記録媒体の創製
- 2) 光増感電解酸化法による部分消去法
- 3) $2\mu\text{m}\phi$ の微小記録が可能
- 4) その他の用途:光照射によって情報の記録、消去を可逆的に制御できるフォトクロミック材料、これを利用するフォトクロミック素子等

特許出願

1) 光エネルギーを化学変換させる分子複合体

特 願：昭 58-41485(58.3.15)特開昭 59-168086(昭 59.9.21)

出 願 人：新技術開発事業団、(株) 島津製作所

請求の概要：層間化合物の層間域を分子鎖で化学修飾し、この層間域に光励起により酸化・還元力を生じる化学種を固定し挿入した分子複合体。

2) フォトクロミック材料、フォトクロミック素子及び情報記録及び消去方法

特 願：昭 60-249808(昭 60.11.6)特開昭 62-108245(昭 62.5.19)

出 願 人：新技術開発事業団、(株) 島津製作所、大阪セメント (株)

《外国出願》

1) Photochromic material, photo chromic device and method.

米国出願 69440(Sept.8.'87)EPC(英、仏、西独)出願

国内出願 昭 60-249808 に同じ

報告書他

1) 神野正文:増本プロジェクト研究概要集,P.55(1986年11月)新技術開発事業団

「層間化合物による光記録材料の創製と評価」

2) 神野正文:表面科学 7No.3(1986)“光記録材料”(3章-9)