



東北大学 金属材料研究所 附属 産学官広域連携センター

## What's up!

### 最近の研究

- 「歪み場のイメージングによる強誘電体薄膜の組織制御」  
先端分析技術応用分野  
(東北大学 金属材料研究所)  
准教授 木口賢紀

## Interview!

### 「産」に聞く!

- 吉川工業株式会社  
テクノセンター技術研究室  
宇佐川 準 氏



## 巻頭ご挨拶

こんなときこそ、温かさが恋しくなる

センター長 正橋直哉

明けましておめでとうございます。本年もどうぞ宜しくお願い申し上げます。私共の事業はこの春で15年目を迎えます。事業開始当初、本事業は大学による「社会貢献」と位置づけられましたが、この15年で周囲の考え方は大きく変わりました。特に産学連携が大学の資金獲得の手段の一つと期待されるにおよび、本事業への見方が少しずつ変わってきたと感じます。企業は目利きに長けた人事が社員を評価し、売上高や利益、あるいは納税額等の確固たる数値が企業の評価指標となります。しかし、大学には評価組織はありませんし、そもそも人を育てる目的の「教育」や専門が細分化した「研究」への評価は簡単ではありません。結局、指導学生数や講義数、論文数や資金獲得金額、という数に頼るのが実状で、私共の事業の評価も、技術相談数・共同研究数・出願特許数等が取りざたされず。数値の横行には冷たさを感じますが、寒さに凍える冬を迎え、鍋と熱燗で心から温まりたいものです。

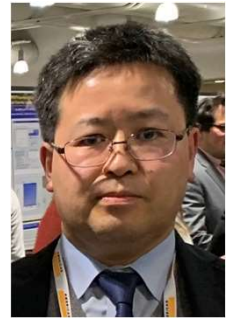


# 歪み場のイメージングによる強誘電体薄膜の組織制御

電子ビームやX線による回折・イメージング・電子分光を用いて、金属、セラミックス、半導体の組織制御や機能発現の研究を行っています。特に、歪みに誘起される相安定性の制御による機能発現や新材料の創製に取り組んでいます。

先端分析技術応用分野  
准教授 木口賢紀

[専門] 材料工学、薄膜成長、回折結晶学  
[趣味] 近所の寺社巡り、旅行(謹慎中)  
[特技] 南部鉄瓶でご飯を炊く



[Keywords] 強誘電体、リラクサー、歪み、STEM

リラクサー強誘電体(リラクサー)は、高い誘電率、低い誘電損失、低い温度依存性、高い圧電数に加え、誘電率の周波数分散などの特徴を示すことから、スーパーキャパシタ、超音波モーターなどのアクチュエータ、医療用超音波プローブなど産業や医療において注目される材料です。代表的なリラクサーに $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (PMN)があります。ペロブスカイト型構造のAサイトに $Pb^{2+}$ 、Bサイトに複数種の $Mg^{2+}$ 及び $Nb^{5+}$ イオンが規則的/不規則的に占有する複合ペロブスカイト型構造をとり、原子サイトが本質的に不均質であり長距離秩序が成長しないという特徴を持ちます。その結果、 $BaTiO_3$ など単純ペロブスカイト型強誘電体と比べ巨大誘電特性を示します。

$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ に $PbTiO_3$ (PT)を固溶した $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_{3-x}PbTiO_3$ (PMN-PT,  $x=0-100$ )は、多相が共存する組成相境界(MPB)を示すと考えられており、同時に誘電特性が極大値を示します。MPBでは、擬立方晶(PC)相のPMNと正方晶(T)相のPTの間では、PC相とT相の2相間の相安定性のフラストレーションが存在し、MPB発現の根幹にはこの2相の安定性が拮抗した状態にあると考えられる一方、準安定な単斜晶の存在も指摘されるなど様々な構造モデルが群雄割拠してきました。このMPBにおける巨大誘電特性の発現は、材料組織と深く関係し学術的にも極めて興味深い現象であると同時に、工業的にもその理解が不可欠です。しかしながら、MPB発現の微視的な機構の解明はおおよそ半世紀にわたって未解決の古くて新しい課題でした。

既往の研究では、バルク結晶において $x=30-35$ 付近にMPB組成域が現れ、そこでは誘電特性や圧電特性が極大値を取ることが知られています。また、薄膜化に伴ってMPB組成がシフトすることが知られ、残留歪みと関係すると考えられてきました。しかし、このようなMPBのシフトの微視的なメカニズムや材料組織の設計指針は理解されていません。このように、PMN-PT薄膜のMPB組成はバルクと異なり、バルク結晶の組成情報を薄膜にはそのまま適用できないといった重大な事実を示しているのです。

では、PMN-PT薄膜のMPB組成がなぜ薄膜化に伴う歪みによってシフトするのでしょうか。本稿では、薄膜化が相安定性に及ぼす効果を、共存相間の相安定性のゆらぎに対する歪み場による摂動と考え、薄膜中の歪み分布がどのようにPC相とT相の2相共存状態を決定するのか、その起源の微視的なメカニズムについて調べた結果について説明します。

HAADF-STEM像とその幾何学的位置相解析(GPA)により算出した歪みマップを図1に示します。ここで、歪みマップの色は右端の温度スケールに対応します。最上段のHAADF-STEM像は熱散漫散乱による高角散乱が主たる像コントラストの起源ですので、歪みや結晶方位の影響は微弱で、組成が均一な材料組織の理

解は困難です。そこでこのHAADF像のGPAにより、基板の $SrTiO_3$ に対する相対歪みをマッピングしたのが、中段(面外方向の垂直歪み)と下段(剛体回転)です。垂直歪みマップは、MPB組成域のPMN-50PTでは基板界面直上におよそ10nmの厚さで赤色の明るい層が存在し、それより上の層よりも面外方向の面間隔が大きいことを示しています。また、この層内に{101}面を境界とする板状コントラストが見られます。これより、この界面層はc軸配向したT相であり、ミスフィット転位を核生成サイトとした数nmサイズの90°ドメイン構造を伴っています。一方、上方の層は共存するPC相であり、明確なドメイン構造を作らずT層のa軸に近い面間隔をとっています。また、PMN-90PTでは薄膜中全面にわたりT相特有の90°ドメイン構造が形成されていることからT相単相と考えられます。

以上の組織変化はXRDによる面間隔の組成依存性と整合しており、薄膜状態におけるPMN-PT薄膜におけるMPB組成シフトに対するMPB組織とその形成過程をナノスケールで初めて解明した成果であると言えます。特に、薄膜ではバルク結晶と大きく異なるPC/T2相共存組織を形成することを明らかにしました。私たちは、 $Pb(Zr,Ti)O_3$ など固溶系強誘電体材料についても同様の結果を確認しており、また、基板種を変えることで、格子ミスマッチや熱応力の影響がMPB組織形成に及ぼす影響についても分かってきました。このように、薄膜材料においても、合金材料のG.P.ゾーンのように結晶構造の不整合に由来した局所的な歪み場に基づいた材料設計が不可欠であることを示唆しています。

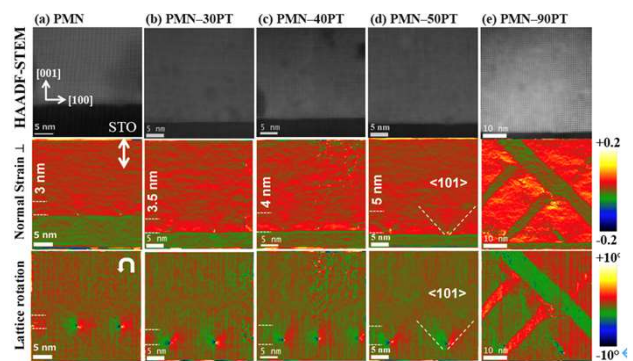


図1 代表的組織のPMN-PT/STO薄膜のHAADF-STEM像と面外方向の垂直歪み成分と剛体回転成分のマップ

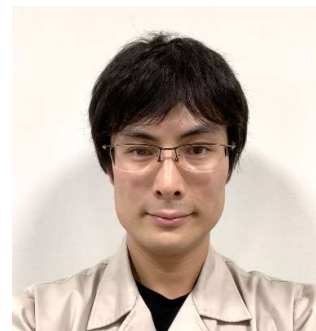
## ■ 用語解説

【リラクサー】強誘電体のような自発分極が配向した分域がマクロに成長できず、磁性体のスピングラスのような状態を形成するために巨大な誘電特性や圧電特性を示す強誘電体の一種。

【組成相境界】固溶系強誘電体のある組成域において巨大な誘電特性や圧電特性を示す現象。多相の共存や準安定相の存在による分極の自由回転がその起源であると考えられている。

## 吉川工業株式会社

宇佐川 準 (うさかわ じゅん) 氏

吉川工業株式会社  
テクノセンター技術研究室2013年 九州工業大学 生命体工学研究科  
博士後期課程を修了。同年に吉川工業(株)  
に入社。主に新製品の開発を担当。現在  
は溶射技術を利用したアモルファス製品  
の開発に従事。

## 御社の事業内容を教えてください

(宇佐川) 弊社は鉄の製造における原料調達過程から製品製造過程に至る各種プロセスの請負事業を中心とする他、下記のように、多岐にわたる事業を展開しています。

- ・ミクロン単位の精度をもつ各種半導体用金型の設計と製造
- ・お客様に合わせた自動機器の設計と製造
- ・入室管理などのRFIDシステムの設計と製造
- ・溶射やメッキの技術による付加価値の提供



(左)溶射の様子、(右)溶射コーティングされたセラミックス製品

## 産学官広域連携センターと交流したきっかけは？

(宇佐川) アモルファス製品を他社と共同で開発していた際、同センターの網谷先生をご紹介いただいたことでした。それ以来、アモルファス製品の開発に関して専門的なご意見をいただきながら、いくつかの開発プロジェクトでは共同で研究をさせていただき、新製品の開発にご協力いただいています。

## 産学官広域連携センターと交流を通して得たものは？

(宇佐川) 新たな製品として検討しているアモルファスについては社内に詳しい人材がおらず、アモルファスの組成や原料の製造方法まで検討することは困難でした。しかし、同センターの網谷先生と共同開発をさせていただき、アモルファスの耐久性を向上させる元素比率や、生産性を考慮した原料製造方法を見出させていただきました。また、溶射によるコーティング方法についても、アモルファスの特性を考慮したご助言をいただいただけなので、非常に参考になっています。設備の面でも、アモルファスの小片を試作する装置を利用させていただき、開発を進める上で助かっています。

## 大学や産学連携に今後期待することは？

(宇佐川) 大学の高い専門性に期待しています。原理・応用技術の理論的な裏付けや、高度で特殊な装置の活用など、中小企業ではなかなか手が届かない部分を補っていただければと思います。また、研究分野における最先端の知見、常識にとらわれない高次元の発想にも期待しています。このような先進的な情報は、我々、企業開発者の刺激になっています。今後も情報発信や産学の交流を通して、企業にとって気軽に相談しやすい存在であって欲しいと思います。

## 広域連携センター News

## 教員の受賞

令和2年10月24日に千星聡准教授らのグループが日本銅学会 第60回講演大会(Webinarによるオンライン開催)において「第54回論文賞」を受賞しました(日本銅学会での論文賞受賞は6年連続、計11回目となります)。本論文は、DOWAメタルテック株式会社との共同研究によるものです。本論文では小型電子機器用板バネ用の高強度銅合金に関する先駆的な知見を明示しており、今後の技術開発に資するところ多大との評価を受けました。(准教授 千星 聡)



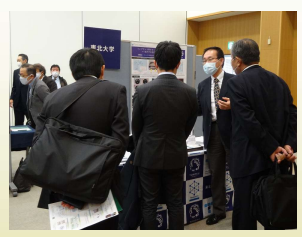




## イベント報告 *Close up!*

### ■MOBIO産学連携オフィス連続企画 テーマ別大学・高専合同研究シーズ発表会『医工連携編』 (11月12日(木)オンサイト・オンライン同時開催)

標記の発表会がクリエイション・コア東大阪にて、オンラインとオンサイトを併用して開催されました。当日は医工学分野の研究成果について5つの大学から発表があり、当センターからは正橋直哉教授による「インプラント用チタン合金の生体適合性の改善—体内での金属の安全性の確保—」と題した発表がありました。発表後、成果を紹介したポスターと研究成果展示品の前で、参加者との質疑応答を行いました。当日はコロナ感染予防のもと、58名の参加者があり、盛況のうちに終えることができました。(教授 正橋直哉)



ポスター前で説明をする正橋教授

### ■東北経済産業局と共催の第65回技術セミナー（11月17日(火)オンライン開催）

標記のセミナーをオンラインにて開催しました。当センター正橋直哉教授による「大学による金属系ものづくり企業の支援—産学官広域連携センターの活動紹介—」に続き、東北大学工学研究科 佐藤裕教授による「Al/Fe接合での新たな界面創製を目指して」、富山県産業技術研究開発センター 山岸英樹主任研究員による「プレスによる異材接合技術(鍛接法)」、そして当センター 今野豊彦教授による「ものづくりにおける解析技術の役割と大学における装置共用の動き」と題した講演を頂きました。マルチマテリアル化が必須の自動車産業では「接合技術」は主要課題の一つです。当日は48名の参加のもと、充実した内容のセミナーとなりました。(教授 正橋直哉)



セミナー講師と運営側の画面

## コラム

この1年で様々な“オンライン”の仕組みが世の中に一気に普及しました。「リモート会議」では、無料でも個人対個人の高品質遠隔会議が利用できるようになり、大学では授業から就職の面接まで、企業では社内・社外の打ち合わせに当たり前に使われるようになりました。この仕組みを使った「オンライン飲み会」なる単語や行動も生まれました。また自宅にいながら会社とほぼ同じ環境で仕事ができる「テレワーク」の仕組みも広がりました。

このような流れに対して、私たちが日頃お付き合いをしているものづくり企業からは、そうは言ってもねえ、という声をよくお聞きます。確かに、最先端の5Gを使つての遠隔手術は目の前だとしても、ものづくりの現場にこういった仕組みが導入できるようになるには、一大改革が起きないと難しいかも知れません。

さて、私たちMOBIOオフィス担当は、東大阪市にある大阪府や関係機関が運営する「ものづくりビジネスセンター大阪(MOBIO)」で、主にもものづくり企業からの様々な相談に応じています。大阪、関西に限らず全国の様々な業種・規模の企業等からの金属に関連する『技術相談』を受け付け、当センターの教員と共に課題解決のお手伝いをしています。ぜひ、MOBIOオフィスをご活用下さい。



金研MOBIOオフィス(東大阪)  
公益財団法人 大阪産業局  
産学官連携コーディネーター 植田貞太郎

## 産学官広域連携センター Trans-Regional Corporation Center for Industrial Materials Research.

編集・発行

<http://www.trc-center.imr.tohoku.ac.jp/>  
[koukioffice@imr.tohoku.ac.jp](mailto:koukioffice@imr.tohoku.ac.jp)



**大阪オフィス**  
〒599-8531 大阪府堺市中区学園町1-2  
大阪府立大学 研究推進機構棟(C10棟)8F  
TEL 072-254-6372 FAX 072-254-6375

**兵庫オフィス**  
〒671-2280 兵庫県姫路市書写2167 兵庫県立大学  
インキュベーションセンター2F  
TEL 079-260-7209 FAX 079-260-7210

**仙台オフィス**  
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1  
TEL 022-215-2371 FAX 022-215-2137

**MOBIO (クリエイション・コア東大阪)**  
〒577-0011 東大阪市荒本北1-4-1 (南館2F-2207室)  
TEL 06-6748-1023 FAX 06-6745-2385

\* 本誌の内容を掲載あるいは転載される場合は事前にご連絡下さい。