

Advanced Technology

新素材の開発と応用 I

P.H.エーベルソン M.ドーフマン 編
堂山昌男 山本良一 訳

東京大学出版会

152171



日文 701504867

Advanced Technology

新素材の開発と応用 I

P.H.エーベルソン M.ドーフマン 編
堂山昌男 山本良一 訳



日本財団助成

笹川良一記念文庫

財団法人日本科学協会

東京大学出版会

訳者略歴

堂 山 昌 男

1927 年 東京に生まれる

1952 年 東京大学工学部冶金学科卒業

1962 年 イリノイ大学(物理)Ph. D.

現 在 東京大学教授(金属材料学科), 工博

山 本 良 一

1946 年 水戸に生まれる

1969 年 東京大学工学部冶金学科卒業

現 在 東京大学助教授(金属材料学科), 工博

新素材の開発と応用 (I)

1983 年 3 月 31 日 初 版

[検印廃止]

編 者 P. H. エーベルソン・M. ドーフマン

訳 者 どう やま まさ お やま もと りよう いち
堂 山 昌 男・山 本 良 一 ©

発行所 財団法人 東京大学出版会

代 表 者 江 村 稔

113 東京都文京区本郷 7-3-1 東大構内

電話 (811) 8814・振替東京 6-59964

組 版 株式会社永昌美術

印 刷 株式会社平文社

製 本 矢嶋製本株式会社

3050-61440-5149

訳者はしがき

周知のように、マテリアルズ・サイエンス(材料科学)は、材料および材料システム(デバイスや構造物など)の設計、製造、評価、管理と、その基礎となる材料物性全体を包括する大きな学問分野であり、活発な研究がなされてきた。近年特にわが国において、厳しい資源制約下での技術立国を推進するには、材料機能を極限まで追求した新素材の開発が不可欠であるとの認識から、一昨年から政府によって創造科学技術および次世代産業基盤技術プロジェクトが発足している。1980年代はまさに「材料の時代」であると言っても過言ではないであろう。

このような時期にアメリカの Science 誌は別冊として“Advanced Technology”と題する「新素材特集号」を出版した。本書の特徴はアメリカにおける(1)材料開発の第一線に立つ研究者(特に企業の研究者)が、(2)新素材開発の現状を整理し将来の開発方向を平易に解説しているところにあると言えよう。参考文献が適切・豊富に引用されているので材料工学系の学生や企業の若手研究者にとって非常に役立つものと思われる。各論文とも厳選されただけあって広範な領域の簡にして要を得た解説となっており、ただただ誤訳を恐れるのみである。読者の御叱正をお待ちしたい。

なお、訳出にあたっては、鈴木泰之、羽多野毅、趙陽九、三原武士、扇野豊、松崎真六、今福宗行、鈴木淳史、小田克郎、香山正憲、本間格、宮内重明の諸氏の協力を得た。

1983年2月

堂山昌男・山本良一

ま え が き

自分の持てる力を最大の成果をあげられるような分野で発揮したいと思う若い科学者は、材料研究という重要な分野を考えてみるべきである。現在の時点では、エネルギー、分子生物学がスポットライトを浴びているが、材料のもつ長期にわたる価値、知的挑戦、実用的性格は、この分野を非常に魅力に富んだものにしていく。

三つの材料系が特に重要である。(i)ポリマー、(ii)金属、合金、酸化物、けい酸塩、(iii)電子材料特に半導体である。新しい型のポリマーが続々と発見されており、大きな強度、高い熱的・化学的安定性あるいは電気伝導性のような特別な性質を示す。ポリマー物性を基本的に理解するために、NMR やその他の測定手段が用いられ、その結果はよりよい製品を生み出すための定量的指針を与える。しかし主に純粋なポリマーよりもすぐれた品質を得るために、すでに存在するモノマーとポリマーを組み合わせることに重点がおかれている。たとえば、ポリマー層を組み合わせることによって丈夫で酸素を通さないコンテナが作られている。また強化ファイバー、不活性物質、気体などを複合することによってポリマーの機械的性質を著しく改善することができる。これらの新しい製品は省エネルギー用に用いられている。

材料開発の過程で、化学者や物理学者達は元素周期表を行きつもどりつして元素を様々な組み合わせ、また組成を変えながら実験してきた。このような仕事から新しい超伝導体や、これまでの磁石より輸入コバルトが少量ですむ永久磁石が開発された。また材料強度を改善する上で大きな進歩があった。一つの方法は、いくつかの結晶では特定方向の強度が著しく高いという事実を利用するものである。もう一つは高張力低合金鋼の開発であった。さらにめざましい

発展を遂げた材料にアモルファス金属がある。液体合金を急冷して得られる固体は徐冷して得られるものよりも 15 倍も強度が大きく、同時に透磁率や耐食性が著しく改善される。すぐれた特殊触媒を開発することも重要な研究意義がある。このような研究には表面上の原子間相互作用を詳細に調べることも含まれ、これによって反応速度を 10^{12} 倍も高めることに成功した。研究成果は省エネルギーに寄与している。触媒を用いることにより反応を低温で行えるようになる。これは製造工程で必要な熱量を減少させる。触媒は望ましい道筋に沿って反応を進行させるので最終生成物が最大収量得られる。したがって蒸留のような分離工程でエネルギーが節約される。活発な触媒研究の結果、メタノールをガソリンに換える機能のあるゼオライトのかご (cage) 構造が開発された。

この 10 年間で最もダイナミックな発展を遂げた分野は、シリコンのような半導体の材料としての潜在的可能性を最大限に生かそうとするような研究分野であった。エレクトロニクス革命は、チップあたりできるだけ多数のトランジスタを集積し、高性能・低コストのコンピュータメモリーの開発に重点を置いて引き続き進行中である。しかし他の物質も詳しく調べられている。GaAs (III-V 化合物) のような半導体は、より高速・高性能なコンピュータを作る上で決定的な役割を果たすかもしれない。この化合物半導体はすでにレーザーおよび発光ダイオード材料としてすぐれていることが実証されている。計算機の演算速度を増大させる他の方法としては、極低温で動作するジョセフソン素子を利用する技術がある。またすぐれた光電池用材料を開発する研究も行われている。新材料が急速度に応用化されつつある分野の一つに生体材料デバイスがある。1980 年には 200~300 万個のデバイスが人体に移植されるであろう。これは生体と無機物質との相互作用という見地からも興味深い。

様々な事情が重なって、材料の研究というものはそれが当然受けるに値するほどには注目されていない。これは大学のキャンパスから眺めた場合とりわけ真実である。材料研究に対する政府援助は医学やバイオテクノロジー関係に比べて少ない。新聞・雑誌などは材料よりもはるかに多くエネルギー、環境問題、医学に注意を向けている。したがって若い科学者たちは様々な学問分野の相対的な重要性やそこで得られる“チャンス”に対して歪んだイメージを抱いてし

まうだろうし、その結果、限られた範囲の職にしかつげず“知的挑戦”も限られたものになってしまうであろう。物理系科学で訓練を受けた学生の主な就職先は実は“工業”なのである。

年商が5000億ドルを越える大企業は新材料の開発を強力に推し進めている。このような研究努力は技術革新にとって決定的に重要であり、将来において我国に高いエネルギー効率と国際競争力をもたらすであろう。各企業はその将来が研究に依存していることを十分に認識しているので、企業の研究者たちはきわめて優遇されており、また豊富な器材を与えられている。その内のいくつかの研究設備はまさに現代の技術水準を決定するものである。材料に関連した分野では、企業内研究者が開拓者的役割を果たしている。

アカデミックな社会(大学等)は会社において行われる研究に対して不完全なイメージを抱きがちである。会社というものは独占的な利潤を追求しなければならず、したがってこのことが企業の技術情報が外部にもれることに対して敏感にさせている。しかし良質の研究論文が企業の研究者によって書かれており、その内の幾人かは基本的な発見をしたためにノーベル賞を受賞している。

過去10年の間に大学および企業の相対的な研究環境が変化した。大学の研究に対する政府援助は減少し、以前より官僚的になった。設備資金は要求にこたえられなくなった。若い研究者の就職口も少なくなってしまった。企業の研究所を指導する若い科学者や技術者の置かれている環境の質を調べるために、私は16の研究所を訪問し、それぞれの研究所で2日過ごし、延べ250名のスタッフにインタビューした。それらのすべてにおいてすばらしい設備を見ることができ、ほとんどの場合材料研究を含む多くのプロジェクト研究では特別に高価な設備が必要とされていた。またマイクロコンピュータあるいはミニコンピュータ付きの40ほどの装置からなる中央分析センターが付設されているのが普通であった。

研究所訪問から得た一番大きな印象は、企業の研究所で材料研究は高い優先度を与えられているということであった。材料物性の基礎的理解および、材料の応用という面で大きく進歩したというのは明らかである。このような活発な研究努力を“SCIENCE”特別号の誌上で取り上げるのは十分な意義があると思われる。非常に多数の材料科学者と相談した結果75のトピックスを取り上

げることにした。この本に収録された 20 の論文は専門家の助力によってその中から選ばれたものである。

寄稿をお願いした科学者からは質の高い時宜を得た論文を御投稿いただいた。ここに執筆者の皆様，助言をいただいたすべての方たちに対し深く感謝申し上げる次第である。

P. H. Abelson

目 次

訳者はしがき

まえがき

1 はじめに	1
文献と注	12
2 耐熱構造用セラミックス	13
2.1 セラミックスの製造	16
2.2 炭化けい素系セラミックス	17
2.3 窒化けい素セラミックス	21
2.4 応 用	25
2.5 展 望	29
文献と注	31
3 高分子材料開発の最前線	33
3.1 ポリアミド	34
3.2 芳香族ポリアミドと新しい高強度，高剛性繊維	37
3.3 ふっ素重合体	40
3.4 ふっ化炭素・アイオノマー	42
3.5 ふっ化エラストマー	43
3.6 芳香族炭化水素に基づくエンジニアリングプラスチック	45
3.7 結 論	49
文献と注	50

4	多成分系高分子	51
4.1	混和性, 非混和性, 界面	53
4.2	多層プラスチック薄板および薄膜	55
4.3	ポリマー混合物	60
4.4	多成分ポリマー繊維	63
4.5	膨張ポリマー(泡)	66
4.6	多成分系高分子材料の工業的發展	67
	文献と注	67
5	導電性高分子	69
5.1	伝導機構	70
5.2	高分子の電子状態	72
5.3	側鎖のある高分子の導電性と分子ドーピングした高分子	75
5.4	側鎖のない高分子の電気伝導性	80
5.5	工学的応用	84
5.6	結 論	86
	文献と注	87
6	分子線エピタキシー	89
6.1	分子線エピタキシー	89
6.2	分子線エピタキシーの方法	92
6.3	電子線回折と表面の形態	94
6.4	不純物の導入と不純物濃度分布	96
6.5	ヘテロ構造	98
6.6	単層膜と量子井戸	100
6.7	結 論	106
	文献と注	107
7	シリコンスライス製造の新しい方法	109
7.1	マスクとパターンの製造	114
7.2	プラズマ法の發展	116

7.3	乾式工程の発展	116
7.4	乾式工程の応用	118
	文献と注	120
8	光電池用材料	121
8.1	光電池の働き	122
8.2	シリコン	128
8.3	GaAs	130
8.4	硫化カドミウム／硫化銅	131
8.5	アモルファスシリコン	133
8.6	他の半導体	134
8.7	結 論	135
	文献と注	136
9	不均一系触媒	137
9.1	金属触媒	138
9.2	硫化水素化に対する硫化物触媒	142
9.3	沸 石(ゼオライト)	145
9.4	選択酸化に対する酸化物	148
9.5	結 論	152
	文献と注	153
10	高張力低合金鋼	155
10.1	強化機構	162
10.2	二相鋼	171
10.3	結 論	178
	文献と注	179

[(II)主要目次]

- 11 金属ガラス
- 12 新しい磁石
- 13 磁気バブル
- 14 高臨界磁場，高臨界電流をもつ超伝導体
- 15 ジョセフソン素子材料
- 16 焼結した超硬質材料
- 17 航空機用ガスタービン材とその製造法
- 18 III-V 族化合物および合金
- 19 ディスプレー用材料
- 20 繊維強化複合材料
- 21 バイオマテリアル

1 はじめに

1980年5月23日号のサイエンス誌上の諸論文(この本に再録されている)が、先端材料技術を取り上げていることはまことに時宜を得たことと言わねばならない。現在の時点は我国(アメリカ合州国)の材料技術を評価・検討するのにちょうど良い時である。大統領の科学審議会が国の材料科学および材料技術に関する政策を決定してからすでに20年を経過している。これによって国防総省の先端技術研究プロジェクト機構が設立され、政府の科学技術審議会を通して多くの大学の境界領域研究所のスポンサーとして活動している。この結果、新たな発見は材料メーカーやユーザーによって直ちに引き上げられ、すぐれた研究者が積極的にこれに参加するようになった(1)。

この動きは材料科学および技術の進歩と軌を一にしている。材料テクノロジーは今や来たるべき通信、計算機、そして最も成長速度が大きいとみなされている情報技術を支える重要な産業基盤技術である。同様にエレクトロニクスおよび写真技術が、宇宙およびロケット時代の本質的部分を形成しているのである。そしてこれらはまた材料に対して他の場合にはあり得ないような途方もない熱的、物理的耐久性を要求している。

材料科学および材料技術の調査に関する国立科学アカデミー委員会(COSMAT)は約5年前の1975年9月に報告書を提出した。その中で材料科学および技術を追求することは企業の主要な目的となり、大学においてもそれに比べるとやや熱心さにおいて劣るがしだいに材料研究が増加していることが報告されている。続いて1978年に、政府の科学技術審議会に設けられた最初の委員会の次のグループ——これは相互調整委員会(Interagency Coordinating Committee)の内の材料部会(COMAT)と呼ばれている——は、パッテル研究所

と工業技術研究所と共同で調査報告を行った。それによるとアメリカの企業は材料のライフサイクルの研究開発に一年あたり 43 億ドル支出しているとのことである。さらに材料政策についての政府委員会は 1974 年の最終報告で、非エネルギー材料の製造加工およびその利用はアメリカ合州国の GNP の 6~7% を占めることを指摘した(2)。

もちろんエネルギー需要に関連して大量の材料が用いられることと、工業的に生産する上での制約条件によってこれらの指数は増加してきている。これらの指数は総合的な国家の発展にとって先端科学技術の重要性を強調するものである(3)。

さてこの本の中で専門家たちは、近代の物理諸科学が、金属、セラミック、ガラス、セルロース、ゴム、ファイバー、複合材料についての旧来の技術にどのように適用されそれを総合してきたかについて述べている。またこれまで未知の、あるいは想像さえされなかったような材料機能を実現する新しい方法についても触れている。これらの材料の機械的、化学的、電磁氣的性質は、自動車、住宅、航空機産業のような巨大産業の将来を決定するかもしれない。またそれらが国防能力にとっても重要であるのは確実である。

さらに感動させられるのは、この本において材料科学がしだいに体系化され、その結果、より一層伝統的諸科学と結びついているということが認められることである。材料科学は好奇心と探求心を呼びおこし、整理された教育法を提供する。有能な新しい世代は材料科学によって基礎的知識とその高度な応用との間の堅密かつダイナミックな相互作用を学びとるのである。

材料科学および技術と世界経済の急速な変化および成長から予期されるように、新しい研究成果の記録を作ることとは固体科学およびその派生技術の他の主要な特徴と一致するために複雑なものとなっている。エレクトロニクス、通信、計算機分野では、新材料の開発が熱心に行われた。これは航空機ばかりではなく、宇宙、ミサイル技術にも、生医学の分野にもあてはまる(4)。同様に、より確立した分野、たとえば金属、プラスチック、繊維、食料、木材、コンテナ、石油、石材、粘土、ガラス、自動車も、異なった面で物質についての新しい知識と深く関わり合っている。したがって最近なされた仕事の内のほとんどが材料メーカーと、しばしば全く異質のユーザーとの組み合わせに関連して

いる(材料の進歩における共通の要素については明らかでない)。

科学技術が急速に進歩を遂げた結果、不可避免的にあらゆる種類の膨大な出版物が生まれることになった。1950 年以来、高分子、主要なプラスチック材料、ゴム、繊維、皮膜、接着剤について、1380 冊を下らない書物が現われた。これらの本は材料の性質にもとづいて分類されているのが普通で、すべての材料物性を支配する原子、分子のレベルでの構造や秩序についての共通性については顧みられてはいない。

そしてまさしく、これこそがこの本に収められた論文が取り上げている問題なのである。この本にはほとんどの主要産業および公共技術における材料の果たす様々な役割について権威ある解説が収録されている。問題は我々が物質に関する新しい基礎的知識をこの増大する材料フロンティアを横断してどのようにうまく応用してきたかである。したがって個々の分野の大勢の研究者が絶え間なく創り出す技術や科学における諸発見をどのように結びあわせたかが問題である。これがこの本の普通には見られない歓迎すべき特徴であり、先程述べたような思考を刺激するものである。このような疑問に答えることによって将来の材料開発の新しい計画と戦略に導かれるように思われる。読者はなぜこの問題をそれほど取り上げる必要があるのかと質問されるかもしれない。というのは、科学はいずれ物質の基本的な性質を原子および分子のスケールで基礎づけようとするからである。更に今日では企業および政府は使用する材料がかなり異なっており、それぞれについて満足すべき材料テクノロジーを開発すべきであるので、相互の連携はそんなに助けにならないのではないかとと言われるかもしれない。しかし私はこのような見方は誤りだと思う。その理由は電子材料、高分子、宇宙航空機用材料について、数十年にわたって企業と政府の間で親密な共同研究開発が行われてきたからである。

さて要求される条件下での材料のふるまいに関する新たな理解と創意工夫が必要とされていることから、通常浸透不可能であると考えられてきた障壁を越えて知識を転用することが、進歩のための最上の道である。これは特に材料技術と機械設計を結びつけた技術にかかわっている。この技術は自動車、機械、エネルギー変換などのような産業において経済的な収益をあげ、生産効率を上昇させるのにしばしば寄与している。しかしそれには材料の応力緩和、クリー

ブ、疲労のような固体状態の効果と他の機械的、化学的ふるまいについて詳しく理解する必要がある。これらはまた設計および形状や熱的あるいは他の製造条件などによっても大きく影響される(3, 5)。

驚くべきことには、広範な材料系(と材料機能)の中で基本組成を変えることにより原子および分子などが他のもので代替可能であることがひとたびわかるとこれは急速に進行する。このようにしてポリエステルは様々なプラスチックとファイバーを支配することになった。ポリエチレンやポリプロピレンのような一群のポリオレフィン、同様に織物、シート、鋳物用材料になっている。そして剛性プラスチックと同様に合成ゴムにおけるスチレン反応はもはや古典的な例となってしまった。一方、ポリアミドやガラスはそれぞれ主要なファイバー材や板材として使用されているが、この役割もしだいに転換されつつある。ガラスファイバーはポリマー強化材として、またナイロンは鋳込みのできる主要な構造用材料になっている。材料の代替可能性は他の多くの分野でも生じている。たとえば Pfann と Vogel は Ge の単結晶中に転位を見出したが、この知識はアルミニウムからジルコニウムにいたるまでのすべての金属の強度および製造プロセスにおける品質向上に応用されている。

次に掲げる統計データはこれらの物質の窮極的な性質を創造し保証するための科学技術において、統一的な原理が求められていることを示すものである。たとえば 1970 年代(1969~1979)に熱可塑性樹脂として使用されたポリアミドは、アメリカ合衆国において 42,000 t から 148,000 t に増大した。一方ファイバーとして使用された量は、芳香族ポリアミドあるいはアラミドを含めて 640,000 t から 1,234,000 t に達している。同様にファイバー材としてのオレフィンの使用量は 122,000 t から 344,000 t に成長し、同じ期間にプラスチックとしての利用は 2,985,000 t から 7,550,000 t にのぼっている。同じような傾向はポリエステルについても見られ(構造によって変化はあるが)、これらは昔 Carother による世紀的な発見(6)によって示されたようにエステル架橋の相互作用によって基本的に支配されている。

Anderson, Bartron, Collette(3 章)の議論では合成有機固体や複合材料の分野全体について、価電子結合、鎖間分散、高分子鎖間の双極子力のような基礎的な性質についての知識が暗黙のうちに仮定されている。Alfrey と Schrenk(4

章)は相および組成を変えた高分子系の材料およびその複合材料を扱っている。これまでに追求されてきた材料グループあるいは“平均的な高分子鎖”配置よりも大きな体積を占めるような高分子固体のモデルが求められている。小さな分子を付加させて得られる巨大分子系についてもしだいに興味が持たれている。これは重合によって得られ Mort (5 章)によって論じられているように、その電気伝導性や光伝導性が利用されている。これはカーボンを利用して電気伝導性ゴムを作る(誘電媒質中の粒子間の接触によって伝導性が生ずる)といった古典的なものと、ポリアミド(7)のように分極性あるいはイオン性によって誘起される物質固有の鎖伝導性の境界線上にある。

金属から非金属まで、接着剤からガラスまでといった広範な分野にわたってこの本に収録された論文のすばらしさは、たとえ厳密な解析的取り扱いができない場合にも概念と実験的観察が首尾一貫していることにある。合成有機材料を含めて多くの固体が組成に依存して絶縁体、半導体あるいは伝導体になるという二重的性質は、Pohl とその共同研究者(8)による初期の実験事実と一致する。一方、Garrett(9)によって発展させられたポリエンの電気伝導性の概念は最近の一連の発見によって確かめられている。

非常に様々な使用条件下における材料の電磁氣的、機械的挙動についてのこれらの幅広い実験結果は、材料に関する新しい次元の科学およびテクノロジーを作り上げるために我々を本当に勇気づけるものである。この1つの理由は、生体内にある巨大分子を支配する自然の組織原理が、我々の最上の努力さえもはるかに凌駕していることである。Alfrey と Schrenk(4 章)は複合、混合、分子レベルでの組み合わせを通してどのような材料が得られるかを示しているが、これまでに達成されたものは、植物や動物の成長においては日常茶飯のことである生体組織の足下にも及ばないのである。何世紀にもわたって数千の研究者たちが骨を構成する鉱物質と有機物のバランスに驚嘆してきたものである。皮膚はコラーゲンのプラスチックと水和したゴムの集合体であり、羽毛については適正量のシリカとポリペプチドが絶妙な配合状態にある。最近になってようやく我々は生体組織といく分でも似たような人工材料を作り始めている。マイクロ繊維やマイクロ細管は生体の形態学で最も一般的な単位であると認められつつある。近代の高分子技術はマイクロ繊維と似たような大きさのものを作り出し