

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05272

研究課題名(和文)フラックススクリーニング法を活用したクリスタルマップの新提案

研究課題名(英文)A new proposal of crystal map utilizing flux screening method

研究代表者

大石 修治(Oishi, Shuji)

信州大学・工学部・特任教授

研究者番号：50021027

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、フラックス結晶育成技術を体系化し、若手研究者にそれを継承すべく、4つのアプローチでフラックスサイエンスの体系化への道筋を拓く取り組みを深化させた。

多点データ取得に向けた新規フラックススクリーニング(FS)法による結晶育成プロセスの提案、スーパーフラックスを活用したFS法による酸化物結晶育成、FS法による非酸化物結晶の育成、フラックスクリスタルマップの作成への足掛かり

本研究期間を通じて、フラックス結晶育成を体系化するための多様なフラックス育成条件(レシピ)を獲得できた。このレシピを有効活用し、データサイエンスへの道筋を拓くとともに、新たな状態図作成プロセスを実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、フラックス結晶育成プロセスを体系化し、さまざまな結晶を高効率に創製することを目指した。特に、フラックス結晶育成において、フラックススクリーニング法を開発し、多点データを比較的容易に取得する方法を構築した。さらに、精密分析や計算科学・機械学習を高度に複合化することで、次世代のフラックスプロセスを提案でき、新しい材料創製プロセスの道筋を見いだした(プロセスイノベーション)。また、所望の特性・性能をもつ高品質な結晶材料を高効率に育成でき、さまざまなデバイス応用に最適提案できる可能性も拓いた。

研究成果の概要(英文)：In this research, we focused on the systematization of flux crystal growth technology. In particular, we considered the following four approaches.

(1) Proposal of a novel crystal growth process by use of a flux screening (FS) to obtain multipoint data, (2) Growth of oxide crystals by FS method using super fluxes, (3) Growth of non-oxide crystals by FS method, and (4) Footholds to create a flux crystal map

Through this research period, we have obtained various flux crystal growth conditions, that is recipes, to systematize the flux crystal growth technology. By effectively utilizing these recipes, we have found a path to data science, and realized a new process of creating phase diagrams containing supersaturated state.

研究分野：無機材料化学

キーワード：フラックス法 単結晶 スクリーニング 結晶成長 データサイエンス

### 1. 研究開始当初の背景

申請者は約40年間、溶液からの結晶成長の一種である『フラックス法』の研究に専心してきた。フラックス法は、溶液の過飽和度を制御して単結晶粒子を育成する環境調和型プロセスである(図1)。特に、目的物質の融点よりもはるかに低い温度(共晶温度:TE)でその単結晶を育成できることを特長とする。フラックス(溶媒)と溶質の組合せにより、きわめて多岐に渡る結晶種を育成でき、高品質な単結晶を得られるため、材料スクリーニングにチカラを発揮する。

最近の材料分野を鑑みると、2010年以降、ハイブリッド自動車(HV)関連を除き、その衰退が著しく、半導体・エレクトロニクス分野は壊滅状態となっている。最近のゼロカーボン・サーキュラーエコノミーなど、世界情勢はコロナ禍とともに激変した。具体的には、欧米を中心に、ガソリン車やHVからの電気自動車(EV)へのシフトの動きがきわめて活発化している。自動車産業でさえも、このまま手をこまねていれば半導体・エレクトロニクス分野の二の舞となる。話は飛躍するが、材料科学立国ニッポンを復活させるためには、無機材料創成のパラダイムチェンジが必須である。なぜなら、これまでの材料ニッポンは、有機材料や半導体材料などが培ってきた精密材料設計(デザイン)・合成技術に支えられてきた。しかし、無機材料に関しては、未だ研究者・技術者の経験や勘に頼るところが大きく、学理の体系化などは程遠い(有機化学分野に劣る)。例えば、EVのゲームチェンジの鍵はバッテリーが握る。具体的には、全固体型リチウムイオン二次電池(LIB)の開発が日本のEV化の将来を左右しかねない。この全固体型LIBでは無機材料創成の新機軸が必要とされている。我々の研究課題の革新をなす学問的問いは、フラックススクリーニング手法の提案である。AIや機械学習などの計算科学に期待が集まるなか、その計算科学を実証できる一つの技術がフラックス法であると確信する。なぜなら、材料性能を正しく評価するためには、単結晶が要求されるからである。

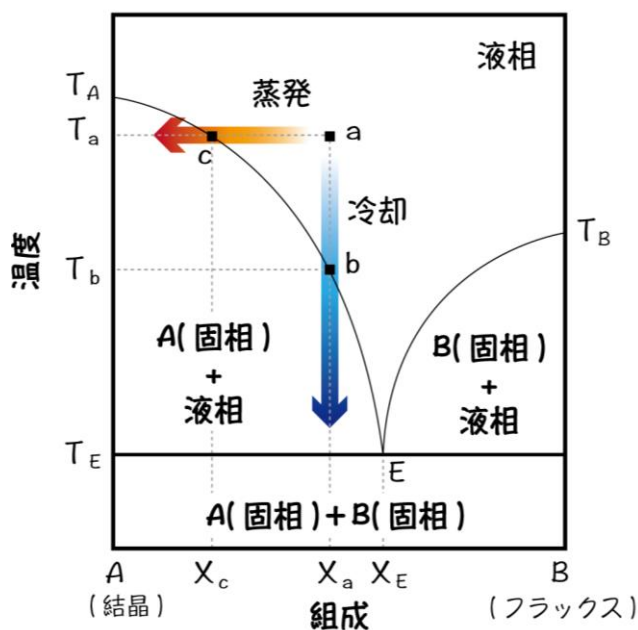


図1 フラックス結晶の二成分系状態図

### 2. 研究の目的

本研究では、申請者が先導するフラックスサイエンスの概念を導入したスクリーニング法(フラックススクリーニング法:FS法)にて、酸化物系や非酸化物系などの多岐に渡る単結晶を育成し、フラックス結晶マップの概念を導出する。フラックス結晶育成の歴史は古く、さまざまな結晶が育成されてきた。ただし、フラックス結晶育成全般を俯瞰した研究例は無い。このようなマップを提案できれば、酸化物系・非酸化物系の無機材料が要求される産業分野での材料探索が効率化でき、日本の弱点でもあるシステム提案に厚みをもたらす。つまり、材料創成のアウトソーシング実現できると期待する。最近では、計算科学・機械学習などを導入することも一般化しているため、フラックスサイエンスと高度にハイブリッドさせる。その一つのアプローチとして、図1に示す状態図に深く関連する過飽和曲線の可視化にもチャレンジするとともに、晶相・晶癖までもクリスタルマップに取り入れるための足掛かりをつくる。これらはいずれもフラックス法の特徴である。

### 3. 研究の方法

フラックス結晶育成技術を体系化するために、以下の(1)~(4)のアプローチに傾注する。そして、現在離散しているフラックスサイエンスの体系化への足掛かりを得ることを目標とする。

- (1) 多点データ取得に向けた(多元セル活用など)新規FS法による結晶育成プロセスの提案
- (2) スーパーフラックスを活用したFS法による酸化物結晶育成
- (3) FS法による非酸化物結晶の育成
- (4) フラックス結晶マップの作成への足掛かり

#### 4. 研究成果

##### (1) 多点データ取得に向けた新規 FS 法による結晶育成プロセスの提案

はじめに、多点データ取得に向け、物分析システム (DTA-TG) を使い、単セルによる酸化物系結晶 (ターゲット: リチウムイオン二次電池 (LIB) 用, バイオマテリアル用, イオン交換体用, 放熱フィルター用) の育成を試みた。このシステムでの結晶育成から、実育成における初期温度プロファイルの決定を可能にした。また、1 つのるつぼ内で多点データを取得する方法として、さまざまな結晶面をもつ基板を同時設置し、同一反応場で結晶育成を試みた (図 2)。具体的には、多様な酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) や Cr ドープ酸化アルミニウム (ルビー) ( $Al_2O_3:Cr$ ) のエピタキシャル結晶成長を実現した。さらに、結晶の基本骨格を構成する単純酸化物系原料の溶液化を推し進め、原料混合の易化を実現した (チタン系, タンタル系, ニオブ系など)。これにより、ロボットなどを活用した自動実験によるデータ大量取得の端緒に立った。

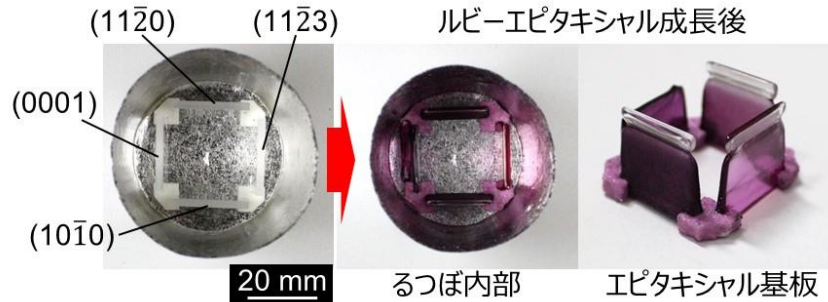


図 2 るつぼ内での多点データ取得実験 (ルビー結晶膜)

##### (2) スーパーフラックスを活用した FS 法による酸化物結晶育成

上述のターゲットと同様の結晶種を低温フラックスから育成した。例えば、生体硬組織として知られる水酸アパタイト (リン酸カルシウム的一种) を複合硝酸塩フラックスからさまざまな条件 (レシピ) で育成し、各種フラックス結晶育成パラメーターに関するデータを収集した。同様の取り組みを LIB 用正極活物質の層状三元系酸化物と負極活物質のスピネル系酸化物でも実施し、各種データを収集した。また、チタン酸塩の結晶成長のためのスーパーフラックスとして、有機酸塩を活用することで、きわめて効率的に高性能な結晶粒子を育成できることを見いだした (図 3)。加えて、低温化は実現できなかったが、融点の約半分の温度 (1100°C 程度) にて、放熱フィルター用  $Al_2O_3$  結晶のフラックス育成データを多数取得した。

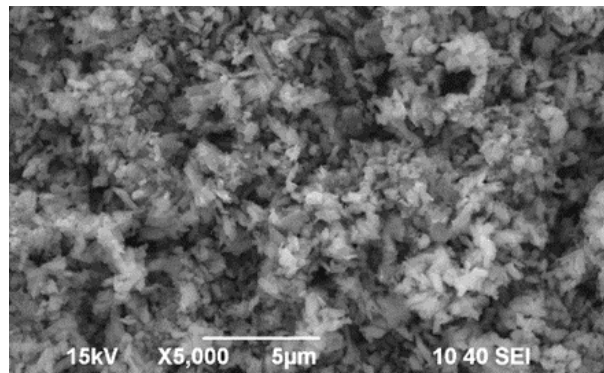


図 3 有機酸塩から育成したチタン酸塩結晶

##### (3) FS 法による非酸化物結晶の育成

非酸化物結晶の育成では、遷移金属のフッ化物を出発原料に用いることで、低温で高品質な非酸化物結晶 (遷移金属の酸窒化物や窒化物) を育成できることを見いだした。(2) とともに、計算科学・機械学習を導入し、フラックス結晶育成レシピ (フラックス種, 出発原料種, 温度条件, 濃度条件など) とフラックス育成した結晶の外形・サイズならびに各種特性との相関性を確認できた。その結果、機械学習から導出したフラックス結晶育成レシピ (図 4) を使い、酸化物系結晶をフラックス育成したところ、狙い通りの外形を得ることに成功し、機械学習援用フラックス法の可能性を確認した。

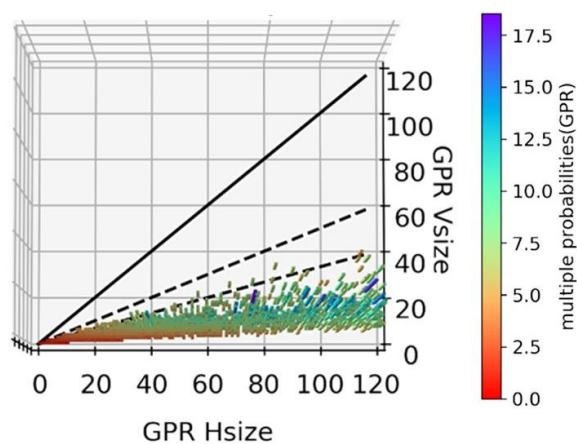


図 4 ガウス過程回帰による実験予測・提案

(4) フラックスクリスタルマップの作成への足掛かり

上述の(1)から(3)の実験により、フラックス結晶育成を体系化するための多様なレシピを獲得でき、データサイエンスへの道筋を拓いた。これらを総合し、FS法によるルビー結晶のエピタキシャル成長にて、溶解度曲線(状態図の一部)を描くことに成功(図5)するとともに、これまで確認できなかった過飽和度を可視化できた。

さらに、これまで培ってきたフラックス結晶育成データのうち、酸化物系の約1万点のXRDパターンを抽出し、材料マップの作成を開始した。これまでに性能を把握している材料系のXRDパターンと重ね合わせることで、全く新しい材料を提案できる可能性の端緒を掴んだ。

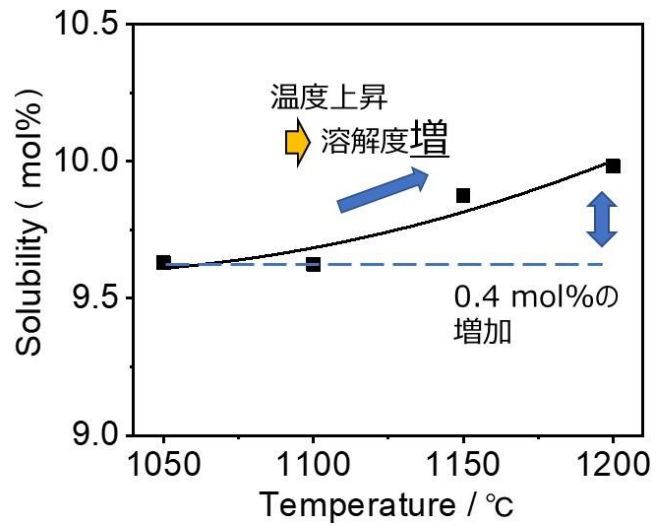


図5  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の溶解度曲線 ( $\text{MoO}_3$  フラックス)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ayuzawa Shunsuke, Suzuki Sayaka, Hidaka Miki, Oishi Shuji, Teshima Katsuya	4. 巻 19
2. 論文標題 Epitaxial Growth of Ruby Crystal Films on Sapphire Crystal Substrates and Solubility of Aluminum Oxide in Molybdenum Trioxide Flux	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 4095 ~ 4100
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.9b00483	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ayuzawa Shunsuke, Suzuki Sayaka, Hidaka Miki, Oishi Shuji, Teshima Katsuya	4. 巻 20
2. 論文標題 Effect of Holding Temperature on Growth of Ruby Crystal Films via Molybdenum Trioxide Flux Evaporation?Solubility of Aluminum Oxide, Growth Rate, and Material Balance	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 2019 ~ 2026
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.9b01674	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shuji Oishi, Liana Joseph, Sayaka Suzuki, Katsuya Teshima	4. 巻 2
2. 論文標題 Growth of Oxide Single Crystals by Flux Method	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 長野県南信工科短期大学校紀要	6. 最初と最後の頁 2-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ayuzawa Shunsuke, Suzuki Sayaka, Hidaka Miki, Yamada Tetsuya, Oishi Shuji, Teshima Katsuya	4. 巻 20
2. 論文標題 Role of Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Addition in Epitaxial Growth of Ruby Crystal Films on Sapphire Crystal Substrates via MoO <sub>3</sub> Flux Evaporation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 4157 ~ 4163
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.0c00425	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ayuzawa Shunsuke, Yamada Tetsuya, Katsuta Naoki, Suzuki Sayaka, Shiiba Hiromasa, Oishi Shuji, Teshima Katsuya	4. 巻 20
2. 論文標題 Form Design of Bulky Ruby Crystals with Well-Developed (112 $\bar{3}$ ) Faces? Epitaxial Growth of Crystal Films on Sapphire Substrates via MoO <sub>3</sub> Flux	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 6283 ~ 6289
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.0c00841	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 鈴木清香, 鮎沢俊輔, 大石修治, 手嶋勝弥
2. 発表標題 フラックス法によるルビー薄膜のエピタキシャル成長を利用した新規溶解度測定技術の提案
3. 学会等名 表面技術協会第140回講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鮎沢俊輔, 鈴木清香, 大石修治, 手嶋勝弥
2. 発表標題 三酸化モリブデンフラックスへの酸化アルミニウムの溶解度およびそれを活用したルビー結晶膜のエピタキシャル成長
3. 学会等名 日本結晶成長学会第48回結晶成長国内会議
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鮎沢俊輔, 山田哲也, 大石修治, 手嶋勝弥
2. 発表標題 MoO <sub>3</sub> フラックス蒸発法によるルビー結晶膜のエピタキシャル成長に関する溶解度曲線および物質収支の考察
3. 学会等名 日本結晶成長学会第49回結晶成長国内会議
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Katsuya Teshima, Fumitaka Hayashi, Tomohito Sudare, Shuji Oishi, Nobuyuki Zettsu
2. 発表標題 Flux crystal growth innovation for advanced water science and technology
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

信州大学 手嶋・是津研究室 <a href="http://www.kankyo.shinshu-u.ac.jp/~teshimalab/">http://www.kankyo.shinshu-u.ac.jp/~teshimalab/</a>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	手嶋 勝弥  (Teshima Katsuya)  (00402131)	信州大学・学術研究院工学系・教授    (13601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------